N° d'Ordre : 233

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ARMAND COHEN

1ère Thèse - Etude de quelques dihydroxyquinones polynucléaires des séries du naphtalène, de l'anthracène et du naphtacène.

2ème Thèse - Propositions données par la faculté.

Soutenues le 9 Octobre 1968 devant la Commission d'Examen :

M. R. CALAS, Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux. *Président*

M. J. DESCHAMPS, Professeur .....

M. J. VALADE, Professeur ..... *Examinateurs*

M. F. METRAS, Maître de Conférences.....

N° d'Ordre : 233

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ARMAND COHEN

1ère Thèse - Etude de quelques dihydroxyquinones polynucléaires des séries du naphtalène, de l'anthracène et du naphtacène.

2ème Thèse - Propositions données par la faculté.

Soutenues le 9 Octobre 1968 devant la Commission d'Examen :

M. R. CALAS, Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux. *Président*

M. J. DESCHAMPS, Professeur ..... } *Examinateurs*

M. J. VALADE, Professeur ..... } *Examinateurs*

M. F. METRAS, Maître de Conférences..... } *Examinateurs*

UNIV. LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES

UNIVERSITE DE BORDEAUX

MM.

Doyen honoraire.... BRUS

Doyen..... CALAS

Professeurs honoraires :

KASTLER..... Professeur à la Sorbonne
PISOT..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne
MILLOUX
DANGEARD
CAU
GENEVOIS

Professeurs :

BRUS..... Chimie
AVEL..... Zoologie et physiologie animale
ROUSSET..... Physique générale
ROGER..... Mécanique rationnelle
WEILL..... Anatomie comparée et embryogénie
DUFRESNOY..... Mathématiques générales
LAFON..... Physiologie générale
BOUNHIOL..... Biologie animale
SERVANT..... Physique
CALAS..... Chimie organique
GAY..... Cristallographie et minéralogie
PACAULT..... Chimie physique
SCHOELLER..... Géologie
DAVID..... Physiologie végétale
COLMEZ..... Méthodes mathématiques de la physique
CAMBAR..... Biologie animale
VIGNEAUX..... Géologie
PANOUSE..... Zoologie *(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)*
ARZELIES..... Physique *(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)*
RIBEREAU-GAYON..... Oenologie et chimie agricole
RISS..... Mathématiques
GUIZONNIER..... Physique
HAGET..... Zoologie expérimentale

SEMIROT..... Astronomie
CHASTEL..... Physique nucléaire
HAGENMULLER..... Chimie minérale
CREAC'H..... Biologie animale
LOUDETTE..... Mécanique physique
PATY..... Chimie
BORDES..... Préhistoire
SECHET..... Botanique
BAGANAS..... Mathématiques
VALENTIN..... Radioélectricité
LAFARGUE..... Physique - C.S.U. de PAU
ENNOUCHI..... Géologie *(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)*

EYME..... Botanique
RUAMPS..... Physique électronique
DESCHAMPS..... Chimie - C.S.U. de PAU
FRAINNET..... Chimie organique
HOARAU..... Chimie Physique
MARCHAND..... Chimie
LALANDE..... Chimie appliquée
GOTTIS..... Géologie dynamique
LEMANCEAU..... Chimie
CARDO..... Psychophysiologie
ROCH..... Physique
CLASTRE..... Cristallographie physique
SURDIN..... Automatique
JOUSSOT-DUBIEN..... Chimie
VALADE..... Chimie organique
BLONDEL..... Mathématiques
SOURISSEAU..... Chimie
MAYER..... Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET..... Géologie *(détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)*

CLIN..... Géologie
LOCHET..... Physique
VINDT..... Biologie végétale
REGNIER..... Mathématiques
Mlle LAFFITTE..... Physique
DESTRIAU..... Chimie
PETIT..... Physique corpusculaire
BARAUD..... Chimie biologique
EMBERGER..... Géologie
BOTHOREL..... Chimie
CHARRU..... Physique
SIMONOFF..... Chimie Physique
LASCOMBE..... Chimie
RIMPAULT..... Physique théorique
BONASTRE..... Chimie - C.S.U. de PAU
BELLON..... Chimie *(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)*

BARETS..... Biologie animale
GROMB..... Chimie - C.S.U. de PAU
PINEAU..... Chimie

LEVEQUE..... Géologie approfondie
BOUSSEAU..... Physique
MENNRATH..... Physique
ANDRE..... Biologie générale
BOUAS-LAURENT..... Chimie organique
N. ..... Biochimie
N. ..... Information
N. ..... Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire :

DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

RIBEREAU-GAYON Pascal... Chimie Oenologie
DUPUY..... Physique - C.S.U. de PAU
LACAZE..... Physique - C.S.U. de PAU
Mlle DUTRIEU..... Physiologie animale
RAULT..... Chimie minérale
Mme PETIT..... Physique
BERNET..... Génétique
GOMEL..... Chimie *(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)*
BABIN..... Physique - C.S.U. de PAU
FRESNEL..... Mathématiques
MOYES..... Géologie
LUTZ..... Botanique
MOULINES..... Chimie
METRAS..... Chimie - C.S.U. de PAU
POUCHARD..... Chimie minérale
SARDOS..... Physique
MATTENET..... Mathématiques - C.S.U. de PAU
LESCA..... Mathématiques
ARTOLA..... Mathématiques
DUMERY..... Mécanique
DE MAHTAN..... Mathématiques
BECKER..... Mathématiques
N. ..... Physique - C.S.U. de PAU
N. ..... Physique théorique
N. ..... Physique théorique
N. ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif :

LLORENS

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Jean DESCHAMPS

Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de Rabat

Directeur du Collège Scientifique Universitaire de Pau

A MA FEMME

A MES ENFANTS

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé à la Faculté des Sciences de RABAT (Maroc) et au Collège Scientifique Universitaire de PAU (France).

Je tiens à remercier ici mon Maître, Monsieur le Professeur DESCHAMPS, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de RABAT, Directeur du Collège Scientifique Universitaire de PAU, qui m'a initié aux méthodes de la recherche. C'est grâce à son aide, ses conseils efficaces et son dévouement qu'il n'a cessés de me prodiguer que ce travail a pu être réalisé. Je suis heureux de lui exprimer ma plus grande reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je remercie également très vivement Monsieur le Doyen CALAS pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné et tout particulièrement pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur VALADE qui s'est intéressé à moi lors de ses séjours à RABAT ; il a bien voulu faire partie du jury et je l'en remercie.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur METRAS, Maître de Conférences, pour son aide précieuse et constante qu'il m'a largement dispensée pendant mon séjour à PAU ; je suis heureux de lui exprimer toute ma gratitude.

Je ne saurais oublier l'aide efficace de Monsieur LEIBOVICI, Docteur ès Sciences, qui m'a grandement aidé pour les aspects théoriques de ce travail ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Il m'est agréable d'exprimer à Monsieur GOMEL, Maître de Conférences, ma sympathie et ma reconnaissance pour les amicales discussions que nous avons abordées sur certains aspects de ce travail.

Je remercie sincèrement d'une part, Monsieur le Professeur LEMANCEAU, d'autre part Monsieur le Professeur LALANDE ainsi que Monsieur MOULINES, Maître de Conférences, qui m'ont permis l'enregistrement des spectres RMN.

Mes remerciements vont également à Messieurs CHAILLET et SAUVAITRE, Maîtres-Assistants, pour l'aide morale et matérielle qu'ils m'ont apportée.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier très vivement tous les membres des départements de chimie de la Faculté des Sciences de RABAT et du C.S.U. de PAU, et tout particulièrement Madame ROUDAUT, technicienne du C.N.R.S. Ils ont tous directement ou indirectement contribué à la réalisation de ce travail ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

PREMIERE PARTIE - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE, ANALYSE DE TRAVAUX ANTERIEURS

I - Structures d'après les études chimiques..... 6

1°) Quinizarine et dérivés substitués

a) Formules du type (I)..... 6
b) Formules du type (II)..... 7
c) Formules du type (III)..... 8

2°) Benzoquinizarine et dérivés..... 9

3°) Naphtazarine et dérivés..... 9

4°) Conclusion..... 10

II - Etude par spectroscopie infrarouge..... 11

III - Etude de structure à l'état solide par diffraction de Rayons X..... 13

IV - Autres méthodes physico-chimiques

1°) Moments dipolaires..... 15

2°) Spectroscopie électronique d'absorption..... 16

3°) Résonance magnétique nucléaire..... 16

4°) Etude des constantes de dissociation des hydroxyles 18

5°) Diagrammes moléculaires..... 18

V - Conclusion..... 19

DEUXIEME PARTIE - ETUDE DE LA NAPHTAZARINE, DE LA QUINIZARINE, DE LA BENZOQUINIZARINE ET DE LEURS DERIVES DI-O-METHYLES

I - Conditions d'utilisation de la méthode de HUCKEL

1°) Généralités..... 23

2°) Choix des paramètres..... 25

3°) Résultats..... 28

II - Etude des équilibres entre formes tautomères..... 28

Conclusions..... 33

III - Spectres électroniques

1°) Résultats théoriques..... 34

2°) Résultats expérimentaux..... 39

3°) Interprétation..... 40

a) Série de la naphtoquinone..... 40
b) Série de l'anthraquinone..... 41
c) Série de la naphtacènequinone..... 42

IV - Spectroscopie infrarouge

1°) Structure et dénombrement des vibrations actives en infrarouge

a) Naphtazarine..... 49
b) Quinizarine et benzoquinizarine..... 50

2°) Comparaison des fréquences $\nu_{c=o}$ et des indices de liaison $p_{c=o}$..... 52

V - Résonance magnétique nucléaire

1°) Naphtazarine..... 55

2°) Quinizarine..... 58

VI - Moments dipolaires

1°) Naphtazarine..... 61

2°) Quinizarine..... 62

3°) Quinizarine di-O-méthylée..... 62

VII - Conclusion..... 63

TROISIEME PARTIE - ETUDE DE LA STRUCTURE DES DERIVES SUBSTITUES SUR LE NOYAU DE LA NAPHTAZARINE, DE LA QUINIZARINE DE LA BENZOQUINIZARINE ET DES DERIVES DI-O-METHYLES CORRESPONDANTS

A - DERIVES SUBSTITUES DE LA NAPHTAZARINE

I - Spectres électroniques..... 68

1°) Etude théorique

a) Méthodes et résultats..... 68
b) Exploitation des résultats..... 70

2°) Résultats expérimentaux et interprétation..... 71

II - Spectroscopie infrarouge..... 74

III - Résonance magnétique nucléaire..... 75

1°) Dérivés méthylés..... 76

2°) Dérivés chlorés..... 78

IV - Conclusion..... 79

B - HOMOLOGUES SUPERIEURS

I - Spectroscopie électronique..... 80

1°) Résultats expérimentaux..... 80

2°) Analyse..... 82

II - Spectroscopie infrarouge 83

1°) Résultats expérimentaux..... 83

2°) Analyse..... 84

C - CONCLUSION..... 85

QUATRIEME PARTIE - SYNTHESES ET ETUDES CHIMIQUES

I - Synthèse des p.dihydroxy-p.quinones

1°) Méthode générale et mécanisme réactionnel..... 89

2°) Mode opératoire..... 91

a) Matières premières utilisées..... 91

b) Condensation..... 91

3°) Résultats..... 92

a) Série de la naphtazarine..... 93

b) Série de la quinizarine..... 94

c) Série de la benzoquinizarine..... 95

4°) Conclusion..... 95

II - Méthylation des dihydroxyquinones

1°) Méthodes utilisées et mécanismes réactionnels.... 96

a) Le diazométhane 96
b) Le sulfate de méthyle 96
c) Le tosylate de méthyle 97

2°) Mode opératoire 98

a) Le diazométhane 98
b) Le sulfate de méthyle 99
c) Le tosylate de méthyle 99

3°) Résultats 100

a) Diméthoxy-5,8 naphtoquinone-1,4 100
b) Série de la quinizarine 100
c) Série de la benzoquinizarine 100

4°) Commentaires sur le mécanisme de méthylation en liaison avec les diagrammes moléculaires 101

5°) Conclusion 104

III - Réduction des p.dihydroxy p.quinones en quinones "vraies"

1°) Méthode utilisée 104

2°) Mécanisme réactionnel 104

3°) Mode opératoire 105

a) Réduction de la naphtazarine 105
b) Réduction de la benzoquinizarine et dérivés substitués 106

4°) Résultats 106

5°) Tentative d'interprétation de la réaction de réduction par les diagrammes moléculaires 107

IV - Etude théorique de la naphtacènequinone-1,4 et premiers résultats expérimentaux

1°) Etude théorique 109

a) Indices statiques 109
b) Indices dynamiques 110

2°) Premiers résultats expérimentaux 112

3°) Conclusion 112

V - Conclusion 113

RESUME ET CONCLUSIONS 115

APPENDICE 117

BIBLIOGRAPHIE 121

INTRODUCTION GENERALE

Nous nous proposions initialement, en abordant ce travail de recherches, d'effectuer la synthèse de p.quinones de la série du naphtacène encore inconnues, la naphtacènequinone-1,4 et ses dérivés substitués, par réduction au moyen d'un borohydrure alcalin des hydroxyquinones correspondantes, en généralisant la méthode d'ETIENNE et LEPAGE (31), méthode ayant déjà permis la préparation d'anthraquinones-1,4 (24).

Pour obtenir les dihydroxyquinones de la série du naphtacène utilisées comme matière première, il nous fallait condenser l'homologue supérieur de l'anhydride phtalique (anhydride de l'acide naphtalène dicarboxylique-2,3) avec l'hydroquinone ou certains de ses dérivés substitués, selon une généralisation de la méthode de RAUDNITZ (59) permettant une condensation du type FRIEDEL et CRAFTS.

Ces projets ont pu être réalisés et nous permettre d'obtenir les p.quinones recherchées. Mais l'étude des dihydroxyquinones du naphtacène, que nous appelons pour simplifier benzoquinizarines, nous a amené à réexaminer les problèmes de structure des séries de la quinizarine et de la naphtazarine, homologues inférieurs.

Ces deux séries ont été l'objet de nombreux travaux ; cependant il est apparu que des conclusions nettes sur la structure précise, ou éventuellement les formes tautomères en présence, ne se dégageaient pas des travaux antérieurs.

Cette remarque nous a amené à infléchir notre étude vers une analyse des problèmes de structure posés par ces hydroxyquinones en tentant de faire converger les résultats obtenus par les méthodes de la chimie théorique d'une part, par des méthodes physico-chimiques expérimentales d'autre part, et d'examiner si les conclusions restaient en accord avec les données purement chimiques.

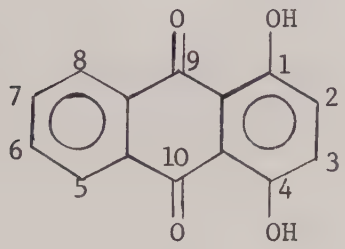
Dans la première partie, nous ferons une brêve analyse des résultats antérieurs ; la seconde partie sera consacrée à l'étude des dihydroxyquinones non substituées, la troisième partie à l'influence des substituants ; enfin, nous avons regroupé dans la quatrième partie les synthèses et études chimiques, y compris la préparation des naphtacènequinones-1,4 et les premiers résultats expérimentaux et théoriques concernant ces composés.

PREMIERE PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

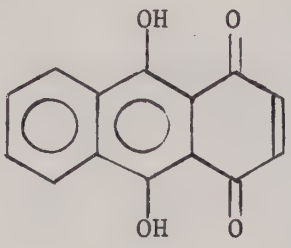
ANALYSE DE TRAVAUX ANTERIEURS

Alors que la plupart des traités ou ouvrages généraux comme par exemple le traité de chimie organique de GRIGNARD (64) n'hésitent pas à décrire la quinizarine comme la dihydroxy-1,4 anthraquinone-9,10 , formule (I), le dictionnaire de chimie organique de BEILSTEIN dans le second complément (4) souligne, d'après les modes d'obtention et les propriétés la possibilité de deux autres structures, (II) et (III).



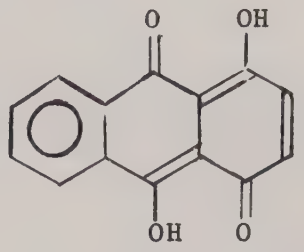
(I)

forme "méso" (*)



(II)

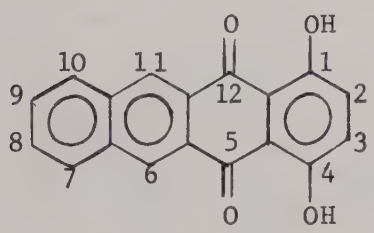
forme "vraie" (*)



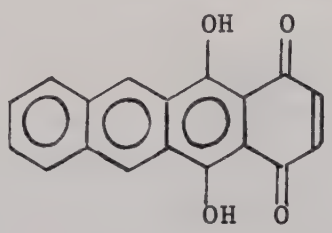
(III)

forme "amphi" (*)

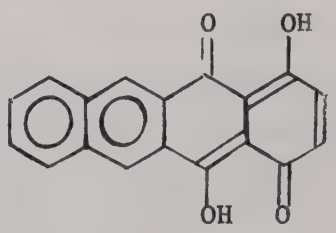
La dihydroxynaphtacènequinone-1,4,5,12 (que nous appèlerons benzoquinizarine pour simplifier) n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'aucun travail concernant sa structure ; cependant, par analogie avec la quinizarine, il est nécessaire d'envisager les trois formes (I), (II), (III).



(I)



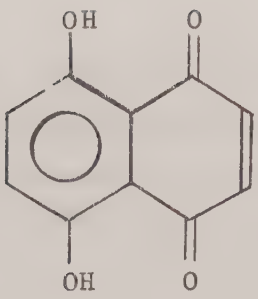
(II)



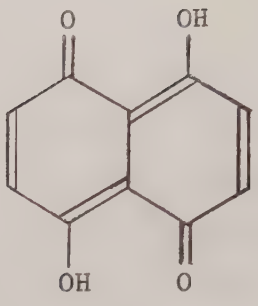
(III)

Pour la naphtazarine, dont on a longtemps pensé qu'il s'agissait de la dihydroxy-5,6 naphtoquinone-1,4 (25), on ne rencontrait en général qu'une seule formule (type I) (65) , jusqu'à des travaux cristallographiques relativement récents (cf. page 13) qui conduisent à envisager une forme "amphi".

(*) Appellations utilisées dans la suite du mémoire.



forme "vraie"



forme "amphi"

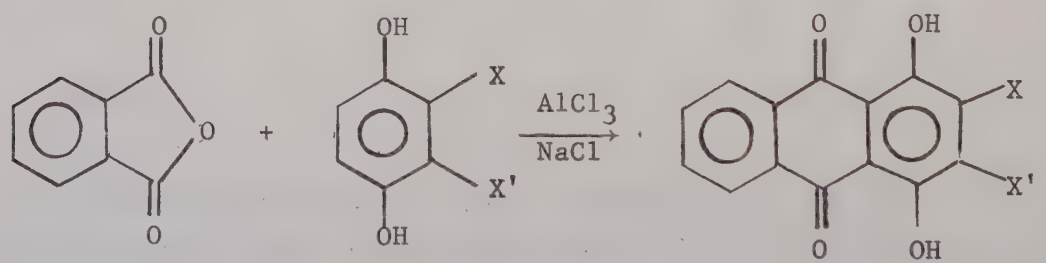
Nous allons résumer rapidement les divers arguments invoqués en faveur de telle ou telle structure.

I - STRUCTURES D'APRES LES ETUDES CHIMIQUES

1°) Quinizarine et dérivés substitués

a) Formules du type (I)

La synthèse de la quinizarine et de ses dérivés mono et disubstitués par condensation d'anhydride phtalique et de l'hydroquinone convenable *(réaction 1)* conduit tout naturellement à attribuer à ces dihydroxyanthraquinones des formules du type (I)



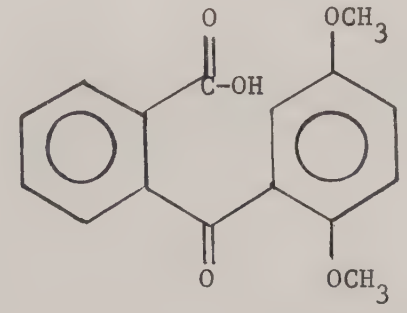
X=H X'=H (59) X=Cl X'=H (60)

X=CH_3 X'=H (67) X=CH_3 X'=CH_3 (68) X=Cl X'=Cl (24)

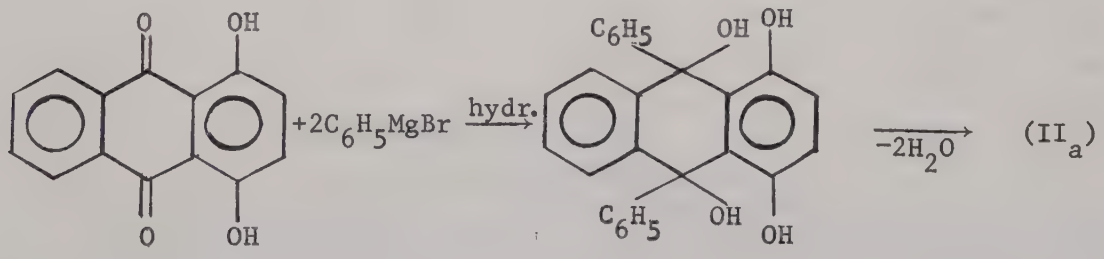
(Réaction 1)

Le comportement de la quinizarine à l'égard de certains réactifs est fort bien traduit par la formule (I).

Ainsi, les dérivés alcoylés de la quinizarine sont du type 1,4. ZAHN et OCHWATT (71) ont isolé la diméthoxy-1,4 anthraquinone-9,10 par méthylation de la quinizarine, et vérifié sa structure par cyclisation de l'acide diméthoxy-2,5 benzophénonoïque-2'.



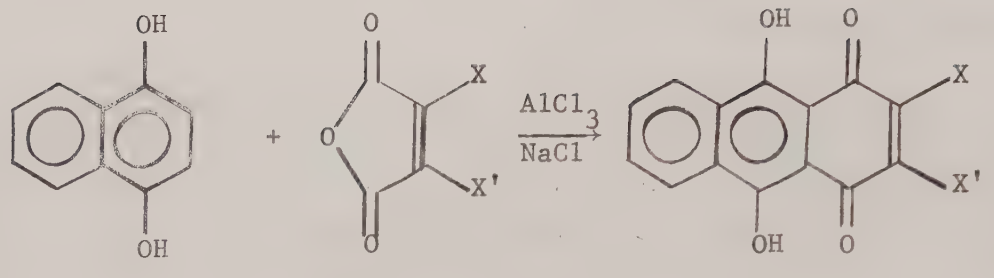
En outre, le bromure de phénylmagnésium (27) réagit avec la quinizarine pour donner le quinol mésodiphénylé intermédiaire qui par déshydratation conduit à un produit dont les propriétés chimiques correspondent à une diphényl-9,10 anthraquinone-1,4 (II_a) .



Enfin, l'action du borohydrure de sodium ou de potassium est à rapprocher de la réaction précédente ; on isole, après passage vraisemblable par un méso diquinol, l'anthraquinone-1,4 (24) (31).

b) Formules du type (II)

La condensation *(réaction 2)* du dihydroxy-1,4 naphtalène avec l'anhydride maléique convenable conduit à des produits identiques à ceux obtenus par la synthèse de RAUDNITZ (59).



X=H X'=H (71) X=Cl X'=H (*) X=Cl X'=Cl (*)

$X=CH_3$ X'=H (67) $X=CH_3$ $X'=CH_3$ (68)

(Réaction 2)

Cette réaction milite en faveur d'une formule du type (II) correspondant à une dihydroxy-9,10 anthraquinone-1,4.

Il ne serait pas difficile d'admettre que le produit de structure (II) se transforme en son isomère de structure (I) si certaines réactions n'étaient pas susceptibles de venir justifier la formule (II) : par exemple, les amines aromatiques conduisent à des dérivés aminés en 1,4 (71)

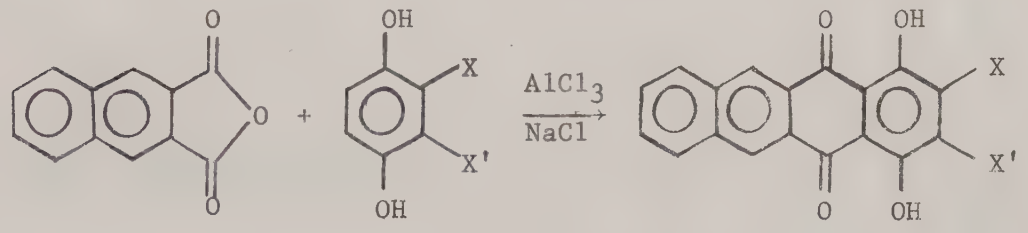
c) *Formules du type (III)*

Le remplacement d'un hydroxyle de la quinizarine par un atome de chlore au moyen du chlorure de thionyle a été réalisé par GREEN (38) ; il isole un produit différent de la chloro-4 hydroxy-1 anthraquinone-9,10 que permettait d'attendre la formule du type (I) (38)(39). GREEN propose une formule du type (III) où l'hydroxyle méso sera remplacé par un atome de chlore. RAUDNITZ (60) et ZAHN (72) retiennent la proposition de GREEN.

(*) synthétisées dans le présent travail (cf. IVe partie)

2°) Benzoquinizarine et dérivés

La condensation de l'anhydride de l'acide naphtalène dicarboxylique-2,3 avec l'hydroquinone convenable nous conduit à attribuer à ces dihydroxynaphtacènequinones des formules du type (I).



X=H X'=H (69) X=Cl X'=H (69) X=Cl X'=Cl (*)

X=CH_3 X'=H (69) X=CH_3 X'=CH_3 (*)

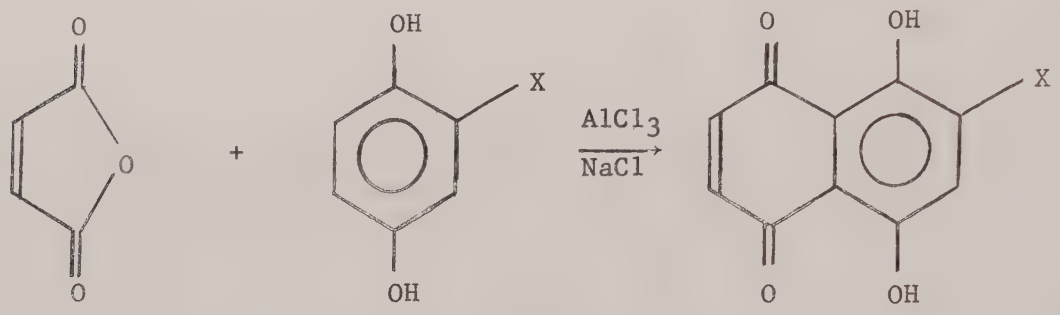
Cependant, les formules de type (II) et (III) ne sont pas à écarter bien que nous n'ayions pas trouvé dans la littérature des arguments en faveur de telles structures.

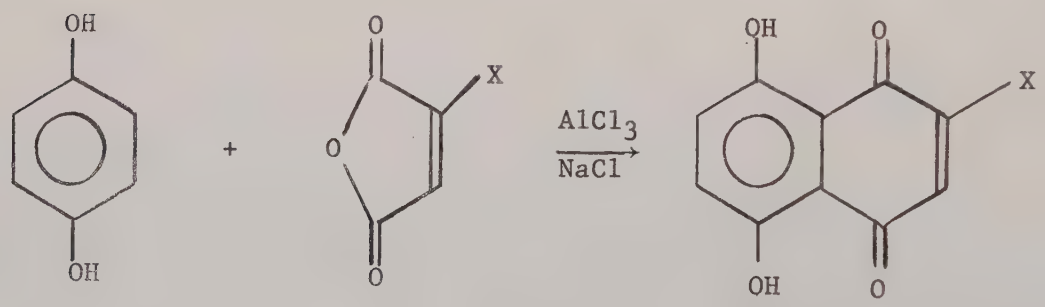
3°) Naphtazarine et dérivés

On a cru pendant longtemps que la naphtazarine était une dihydroxy-5,6 naphtoquinone-1,4 homologue inférieur de l'alizarine. L'action de l'acide pyroboroacétique (26), de l'ozone (61) et sa préparation par condensation d'anhydride maléique et d'hydroquinone (71) conduit à admettre que les quatre atomes d'oxygène sont fixés sur les sommets α du noyau naphtalénique. La formule généralement admise est du type (I). Cette formule condense les possibilités (I) et (II) de la quinizarine par suite de la symétrie.

(*) synthétisées dans le présent travail (cf. IVe partie)

Toutefois, dès qu'un substituant est présent sur l'un des noyaux, cette symétrie est rompue et deux isomères seraient théoriquement possibles. Nous retrouvons l'ambigüité constatée pour la quinizarine car les deux modes de préparation suivants donnent le même produit (cf IVe partie).





En outre, une formule du type (III), analogue à celle donnée par GREEN à la quinizarine, n'a aucune raison d'être écartée a priori dans la mesure où on doit l'envisager pour cette dernière. Bien plus, de récentes études par diffraction des rayons X, incitent leurs auteurs à ne retenir, pour l'état solide, que cette seule forme "amphi" (cf. page 13).

4°) Conclusion

Il est bien certain que les diverses études que nous venons d'analyser posent le problème de la structure précise des composés considérés. Des arguments chimiques relativement convaincants existent en faveur des trois types de formules envisagées.

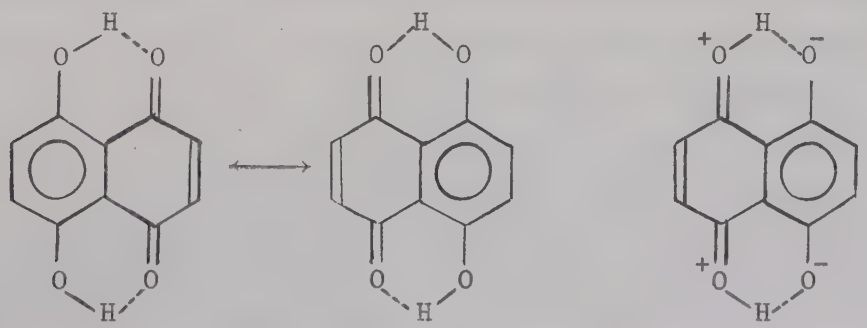
S'agit-il d'une forme unique capable de réagir selon les conditions sous des formes différentes ? S'agit-il au contraire d'un équilibre entre les divers tautomères possibles ? Les seules études chimiques brièvement résumées ne permettent pas de conclure.

II - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Des études par absorption dans l'infrarouge ont été faites sur ces hydroxyquinones, notamment quinizarine (11) (32) (40) et naphtazarine (32) (43).

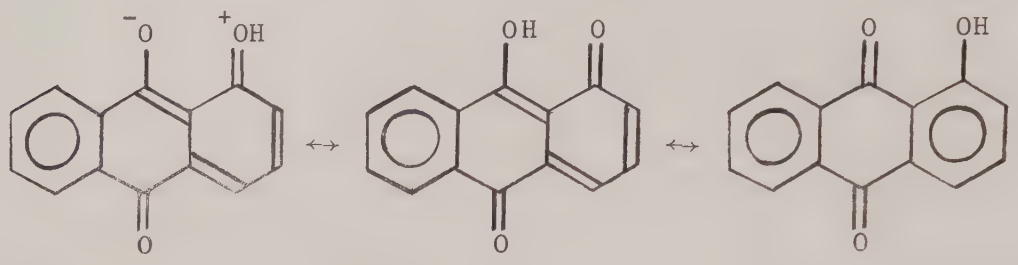
Nous ne donnerons ici aucun résultat numérique, mais tous les auteurs remarquent un abaissement de la fréquence de vibration du groupement carbonyle. Ils attribuent ce fait à l'existence d'une chélation, mais seuls HADZI et SHEPPARD (40) et BLOOM et Coll après eux, montrent la présence d'un massif, entre 3800 et 2700 cm^{-1}, caractéristique d'un groupement OH associé. Ils tentent alors de donner une structure à ces dihydroxyquinones.

Dans le cas de la naphtazarine, JOSIEN et Coll. (43) considèrent que chaque atome d'hydrogène est également lié aux atomes d'oxygène et que la distance C-O est la même dans les deux cas. Selon eux, la structure de la naphtazarine serait en "résonance" entre les deux formules limites (A) et (B).



(A) (B) (C)

FLETT (32) suggère pour les monohydroxyanthraquinones une "résonance" entre les formules du type (D), (E) et (F).



(D) (E) (F)

HADZI et SHEPPARD rejettent la suggestion de JOSIEN, car un tel phénomène abaisserait considérablement la fréquence de vibration du groupement OH associé (on peut d'ailleurs remarquer qu'il devrait en être de même pour la vibration $\nu_{c=o}$). Par contre, ils n'excluent pas "la possibilité que les molécules puissent passer d'une formule du type (A) à une du type (B)". Ils ajoutent "qu'une formule du type (C) joue un rôle considérable dans la stabilisation des formes chélatées et contribue de façon importante à la force de la liaison hydrogène, comme il a été suggéré par RASMUSSEN et Coll. (58) pour les dimères des acides carboxyliques".

L'emploi de formules "limites", base essentielle de la méthode de calcul dite méthode de la mésomérie, ne doit se faire qu'avec prudence lorsqu'il s'agit de représentations qualitatives.

En particulier, dans le cas qui nous intéresse, les formules (A) et (B) correspondent à deux formes tautomères, identiques pour la naphtazarine par suite de la symétrie mais qui peuvent être différentes dès qu'un substituant existe. Si ces formules étaient considérées comme des formules "limites", cela entraînerait pour la naphtazarine une position symétrique de l'hydrogène entre les deux atomes d'oxygène puisqu'elles auraient nécessairement le même pourcentage d'intervention. Or il s'agit là précisément de l'hypothèse de JOSIEN rejetée par HADZI et SHEPPARD.

Par contre, la formule (C) est purement fictive et traduit un certain "pourcentage ionique" notion propre à un perfectionnement de la méthode de la mésomérie, mais qui ne s'avère plus nécessaire dans le formalisme d'autres méthodes de calcul comme celle des orbitales moléculaires

par exemple où la différence d'électronégativité entre les atomes est traduite autrement.

On risque donc de confondre la traduction d'un phénomène physique susceptible d'exister réellement et une formulation fictive. C'est pourquoi il nous paraît souhaitable d'utiliser les diagrammes moléculaires obtenus par les méthodes de la chimie théorique à la place d'un ensemble ambigü de formules, ce qui implique bien entendu dans notre cas le calcul de chacune des formes tautomères possibles.

En conclusion, il ressort des premières études infrarouge qu'il existe dans les p.dihydroxy p.quinones polynucléaires une double chélation, et que les formules représentatives doivent en tenir compte. Cette chélation doit nécessairement entraîner un abaissement de la fréquence $\nu_{c=o}$.

III - ETUDE DE STRUCTURE A L'ETAT SOLIDE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X

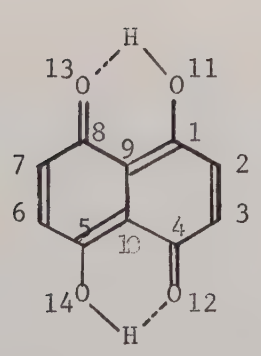
La naphtazarine existe à l'état solide sous trois formes cristallines (6) (7) (8) (12) (35) (52) (70). PALACIOS et SALVIA (52) puis d'autres auteurs plus tard, notamment BORGEN (12), GOLDER et ZHDANOV (35), PASCARD-BILLY (8), concluent à l'existence d'un centre de symétrie dans la molécule de naphtazarine.

PASCARD-BILLY (8), dans ses dernières publications sur ce sujet, conclut nettement à l'existence de cette forme "amphi" centrosymétrique. Selon cet auteur, l'atome d'hydrogène assurant la liaison entre les deux oxygènes est toujours placé dissymétriquement au sommet d'un hexagone aplati et non sur la ligne joignant les oxygènes.

Dans cette publication, on trouve également les longueurs de liaison pour chacune des formes cristallines. GOLDER et ZHDANOV avaient auparavant effectué ce calcul pour la forme A. Une différence essentielle

apparaît entre les résultats des chercheurs russes et ceux de PASCARD-BILLY en ce qui concerne les longueurs des liaisons C=O et C-OH. PASCARD-BILLY trouve ces liaisons égales alors que GOLDER et ZHDANOV obtiennent des différences très marquées.

Tout en s'étonnant de ses propres résultats, PASCARD-BILLY ne discute pas ceux des auteurs russes.



Liaisons	Forme A	
	PASCARD-BILLY	GOLDER et ZHDANOV
1,2 et 5,6	1,47	1,44
2,3 et 6,7	1,38	1,42
3,4 et 7,8	1,44	1,51
4,10 et 8,9	1,44	1,45
9,10	1,50	1,51
1,9 et 5,10	1,40	1,39
1,11 et 5,14	1,31	1,35
4,12 et 8,13	1,30	1,18

Longueurs des liaisions de la naphtazarine d'après GOLDER et ZHDANOV et PASCARD-BILLY

Notons que les valeurs égales des longueurs des liaisons C=O et C-OH devraient se traduire par un abaissement de la vibration $\nu_{c=o}$ beaucoup plus important.

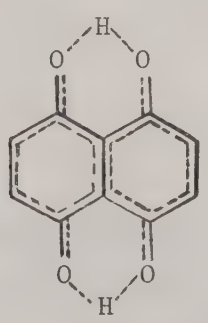
En ce qui concerne la quinizarine les travaux publiés (50) ne concluent pas quant à la structure de la molécule.

IV - AUTRES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

1°) Moments dipolaires

BLINC, HADZI et PIRKMAJER (9) rejettent la forme centrosymétrique (type III) de la naphtazarine et discutent sur la forme "vraie" et une forme totalement symétrique qui aurait la structure

forme (S)



Ces auteurs déterminent le moment dipolaire dans le benzène et dans le dioxanne ; ils trouvent respectivement μ = 0,48 D et 0,63 D. Un calcul basé sur la structure "vraie" conduirait, d'après ces mêmes auteurs, à un moment de 2,7 D alors que leur structure centrosymétrique (S) requiert un moment de 0 D. Les auteurs rejettent cette dernière sans retenir la forme "vraie".

Le moment trouvé, bien plus près de 0 D que de 2,7 D , aurait dû, nous semble-t-il, amener BLINC et Coll. à retenir la forme (S), surtout si l'on remarque que la parabenzoquinone (centrosymétrique) semble posséder d'après COOP et SUTTON (18 b) un moment dipolaire expérimental faible mais non nul. Notons d'ailleurs que l'étude récente de DUMAS (29) sur la naphtazarine, entreprise en liaison avec notre travail, conduit à des valeurs tant expérimentales que calculées très différentes de celles des auteurs précédents (cf. IIe partie).

2°) Spectroscopie électronique d'absorption

BLINC et Coll. (9) font une étude de la naphtazarine par spectroscopie électronique d'absorption. Ils trouvent trois maxima à 265,330 et 510 mμ, la bande à 510 mμ est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ "à cause de son intensité" (ε = 6400). Ils calculent par la méthode de HUCKEL, avec des paramètres complètement différents des notres (cf partie II, page 26) les fréquences correspondant à cette transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour la forme "vraie " et la forme totalement symétrique, les fréquences obtenues sont :

$$\nu \text{ forme "vraie"} = 17400 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu \text{ forme totalement symétrique} = 15600 \text{ cm}^{-1}$$

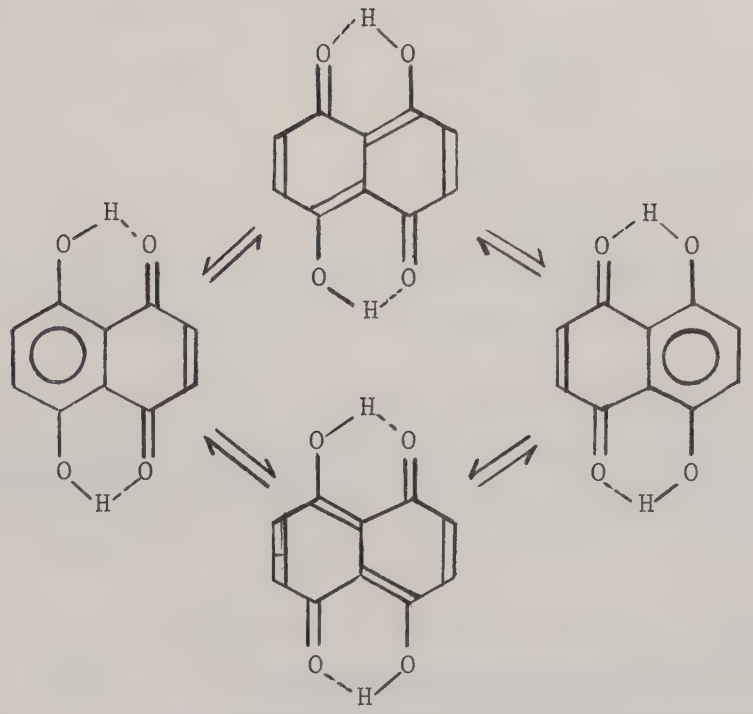
La première valeur calculée est plus proche de la valeur expérimentale ν = 19600 cm^{-1}. Les auteurs rejettent la forme symétrique (S).

La méthode semi empirique de HUCKEL n'étant,pour l'étude des transitions électroniques, qu'une méthode approximative surtout valable pour des études comparatives, il nous paraît illusoire de vouloir calculer par cette voie des valeurs précises de fréquence correspondant à la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

3°) Résonance magnétique nucléaire

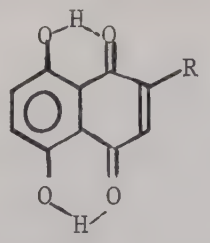
Parallèlement à notre travail, quelques travaux viennent d'être publiés très récemment par MOORE et SCHEUER (48) à propos de la naphtazarine et ses dérivés substitués sur le noyau.

Selon eux, la naphtazarine existerait en équilibre entre les formes tautomères

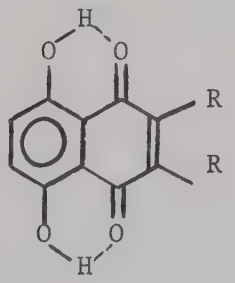


Les auteurs émettent cette conclusion sans d'ailleurs donner d'arguments très convaincants. Mais dès qu'un substituant est introduit sur le noyau, la structure se fige et les auteurs concluent à l'existence de l'une ou l'autre des formes.

Quand le substituant est R=OH, OCH_3, $OCOCH_3$, CH_2CH_3, la structure, pour une monosubstitution, est la suivante :



Dans une bisubstitution, les auteurs retiennent la structure



Lors d'une trisubstitution, par exemple, par OCH_3, les auteurs concluent à un équilibre entre les différentes formes tautomères possibles.

4°) Etude des constantes de dissociation des hydroxyles en milieu aqueux - Cas de la quinizarine

GILLET et PARIAUD (34) calculent les pk_A de la quinizarine et concluent "les formules généralement adoptées pour représenter les dihydroxyanthraquinones (forme -9,10) permettent de donner une interprétation satisfaisante des pk_A obtenus".

5°) Diagrammes moléculaires

Un premier travail sur la naphtazarine a été publié en 1957 par BLINC et PIRKMAJER (10) en ce qui concerne la forme du type (I). Aucun calcul pour d'autres molécules n'ayant été effectué avec les mêmes paramètres, il est difficile de tirer de leurs résultats des renseignements précis.

Par ailleurs, au laboratoire, M. J. DUTRIEUX (30) a entrepris le calcul des diagrammes moléculaires pour les deux formes (I) et (II) de la quinizarine et les deux formes de la naphtazarine. D'après les résultats obtenus par la considération des ΔE_π, l'auteur retient comme formes privilégiées la forme vraie pour la naphtazarine, "méso" pour la quinizarine, mais ajoute "la faible valeur de ΔE_π ne permet ni de conclure à l'existence d'un équilibre ni de rejetter systématiquement cette hypothèse, auquel cas il s'agirait, dans les réactions chimiques, d'une simple transformation d'une forme en l'autre suivant la nature du réactif".

V - CONCLUSION

Si nous tentons de résumer cette rapide revue des travaux effectués sur les hydroxyquinones, la question posée à la fin de l'examen des études chimiques reste entière malgré les quelques résultats physico-chimiques dont nous disposons.

Existe-t-il une forme unique dans tous les états physiques comme cela semble être le cas pour l'état solide ? Cette unique forme devrait alors être capable, selon la polarisation produite par le réactif d'attaque, de réagir selon plusieurs modes.

Au contraire, un équilibre peut-il exister entre des formes également probables, équilibre qui serait déplacé en des sens différents selon les réactifs ? La chélation semblerait être un facteur non négligeable dans les interconversions possibles.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA NAPHTAZARINE, DE LA QUINIZARINE, DE LA BENZOQUINIZARINE ET DE LEURS DERIVES DI-O-METHYLES

Les problèmes posés par la structure des p.dihydroxy p.quinones polycycliques étudiées (naphtazarine, quinizarine et benzoquinizarine) ont été abordés d'une part par des calculs d'orbitales moléculaires par la méthode classique de HUCKEL, d'autre part sur le plan expérimental au moyen des techniques de la spectroscopie électronique d'absorption, de la spectroscopie infrarouge(*), de la résonance magnétique nucléaire et de la détermination des moments dipolaires(**).

Nous exposerons tout d'abord les résultats essentiels obtenus par la méthode de HUCKEL quant à l'existence de l'équilibre entre formes tautomères et les apports de ces calculs pour l'interprétation des spectres électroniques et des déplacements observés pour les fréquences de vibration $\nu_{c=o}$. Puis nous analyserons l'apport des spectres de résonance magnétique nucléaire et des valeurs des moments dipolaires.

I - CONDITIONS D'UTILISATION DE LA METHODE DE HUCKEL

1°) Généralités

Nous ne rappellerons pas ici les principes de cette méthode maintenant très classique (56) (63), mais seulement l'essentiel des définitions des grandeurs dont nous aurons besoin.

(*)en collaboration avec BOURDERON - D.E.S. (1967) RABAT

(**)en collaboration avec DUMAS - D.E.S. (1968) RABAT

La méthode consiste en une approximation monoélectronique portant sur les seuls électrons π, permettant de définir, pour chaque électron i, une valeur énergétique e_i à laquelle est associée une fonction orbitale moléculaire de la forme

$$\psi_i = \sum_r c_r^i \phi_r$$

où les fonctions ϕ_r sont les orbitales atomiques convenables associées aux différents atomes r, et les c_r^i des coefficients numériques du développement linéaire de l'orbitale moléculaire selon ces orbitales atomiques.

Cette méthode semi empirique utilise deux paramètres, α_c (intégrale de coulomb) caractérisant l'atome de carbone et β_{cc} (intégrale d'échange) caractérisant la double liaison carbone-carbone. Les valeurs individuelles de l'énergie s'expriment sous la forme

$$e_i = \alpha_c - k_i \beta_{cc}$$

où les k_i sont les racines du déterminant séculaire.

L'énergie totale des électrons π dans l'état fondamental correspond à l'occupation des premiers niveaux d'énergie, chacun par deux électrons à spin antiparallèles, ce qui donne, pour un nombre pair n d'électrons π

$$E_o = 2 \sum_{i=1}^{n/2} e_i$$

C'est à partir de cette définition que nous étudierons la contribution des électrons π à l'énergie associée à chaque forme tautomère, de manière à envisager leur possibilité d'existence.

En outre, une transition électronique amenant un électron du niveau e_j au niveau e_l conduira à l'état énergétique

$$E_{j \to l} = \sum_{i \neq j}^{n/2} 2 e_i - e_j + e_l$$

et donc à l'absorption d'énergie

$$E_{j\to 1} = E_{j\to 1} - E_o = e_1 - e_j = (\alpha_c - k_1 \beta_{cc}) - (\alpha - k_j \beta_{cc})$$

$$= (k_j - k_1) \beta_{cc}$$

relation que nous utiliserons pour l'étude des spectres électroniques.

Enfin, dans le cadre de cette méthode de HUCKEL, on définit des indices de structure :

indice de charge π de l'atome r $\qquad q_r = \sum_{i=1}^{n/2} 2(c_r^i)^2$

indice de liaison mobile entre atomes r et s adjacents $\qquad p_{rs} = \sum_{i=1}^{n/2} 2\, c_r^i\, c_s^i$

Nous utiliserons en particulier l'indice de liaison $p_{c=o}$ pour discuter les résultats expérimentaux concernant les fréquences $\nu_{c=o}$.

2°) Choix des paramètres

Lorsque le système π comprend des atomes autres que les atomes de carbone, on tient compte de la différence d'électronégativité en modifiant les intégrales de coulomb et de la différence d'état de liaison en modifiant les intégrales d'échange

$$\alpha_x = \alpha_c + \delta_x \beta_{cc}$$

$$\beta_{c-x} = \eta_{c-x} \beta_{cc}$$

en introduisant de nouveaux paramètres δ_x et η_{c-x} permettant d'exprimer ces grandeurs en fonction des paramètres fondamentaux α_c et β_{cc}.

Nous ne discuterons pas en détail des conditions de choix de ces nouveaux paramètres, qui relèvent toujours un peu d'une part d'arbitraire. De nombreux auteurs ont insisté sur le fait que, pour l'étude de séries homologues, plusieurs séries de paramètres "raisonnables" conduisaient à des résultats comparables.

Paramètres utilisés

Nous avons repris les paramètres de DESCHAMPS (24) pour le squelette aromatique et quinonique et les paramètres de PULLMAN (57) pour le groupement hydroxyle ; le tableau suivant contient ces paramètres.

liaison c-x	η_{c-x}	δ_x
c≡≡≡c (aromatique et éthylénique)	1	0
c-c adj. au c=o	0,6	0
c=o	1,6	1,2
c-o	0,9	2

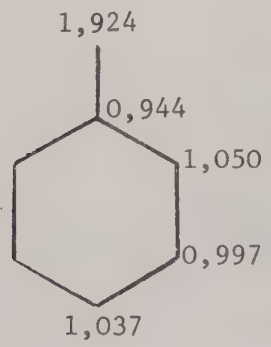
Formes chélatées

Nous avons tenu compte de la chélation par une modification des intégrales de Coulomb de la valeur +0,2 β pour l'atome d'oxygène, doublement lié, de -0,2 β pour l'atome d'oxygène simplement lié, de plus une intégrale d'échange égale à 0,2 β a été introduite entre ces atomes comme l'a fait PULLMAN (57) pour quelques centaines de composés d'intérêt biologique.

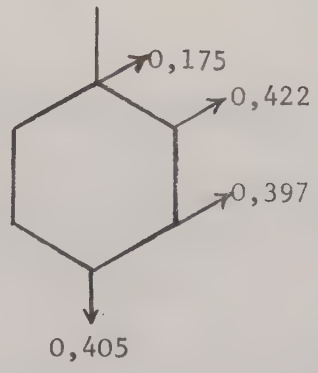
Formes "libres": dérivés di-O-méthylés

Affin d'apporter des renseignements complémentaires pour l'étude des structures des formes chélatées, il nous a paru intéressant d'étudier les dérivés di-O-méthylés des dihydroxyquinones obtenues en remplaçant les hydrogènes des hydroxyles par des groupements méthyle (cf. IVe partie). Le calcul de ces dérivés revient en première approximation à celui des formes libres comme peuvent le montrer les diagrammes de l'anisole (calculé en tenant compte de l'hyperconjugaison du méthyle) et du phénol (46).

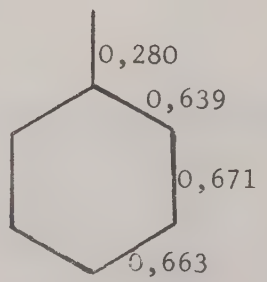
Phénol



Charges

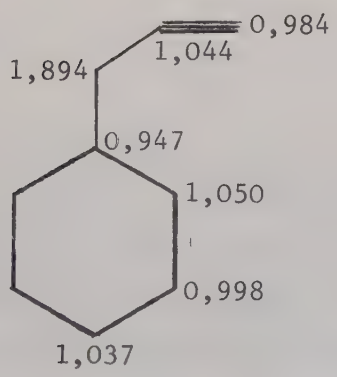


Valence libre

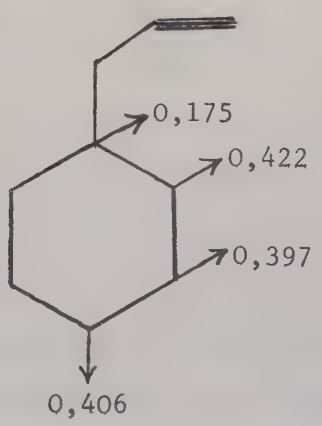


Liaison mobile

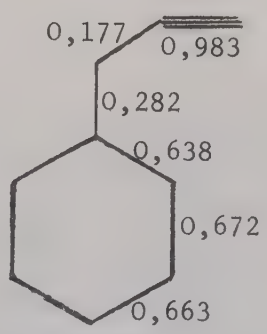
Anisole



Charges



Valence libre



Liaison mobile

Ces diagrammes montrent bien la similitude, du point de vue électronique, du phénol et de l'anisole ; nous voyons que l'effet d'hyperconjugaison du méthyle s'amortit au niveau de l'oxygène.

3°) Résultats

Nous disposons pour chacune des molécules enregistrées dans le tableau I des valeurs propres correspondant à chaque orbitale, des coefficients des orbitales atomiques et des indices de structures qui en découlent.

Il n'a pas paru indispensable de donner tous ces résultats numériques dans ce mémoire mais ils sont disponibles au laboratoire pour les chercheurs qui souhaiteraient les avoir en communication.

II - ETUDE DES EQUILIBRES ENTRE FORMES TAUTOMERES (*)

Lorsqu'il s'agit d'un équilibre

$$\text{forme I} \rightleftarrows \text{forme II}$$

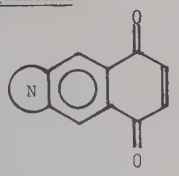
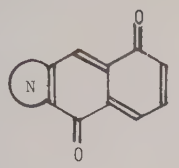
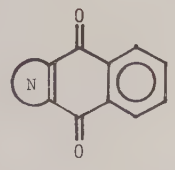
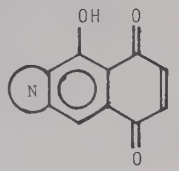
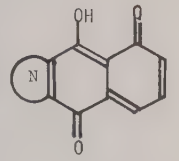
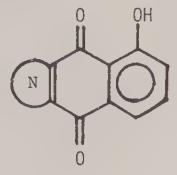
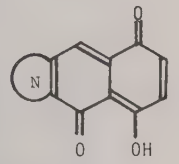
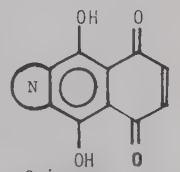
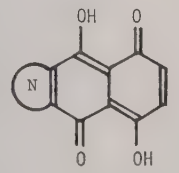
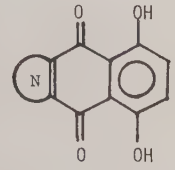
la constante est reliée aux grandeurs thermodynamiques par les relations

$$\Delta G^{o} = - RT \text{ Log } K$$

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o}$$

ΔH^{o} et ΔS^{o} étant les variations d'enthalpie et d'entropie des corps purs isolés, à pression et température déterminées. On peut calculer les enthalpies de formation à partir des énergies de liaison lorsqu'une grande précision n'est pas nécessaire ; cette méthode appliquée aux hydrocarbures non conjugués conduit à l'enthalpie de formation avec une bonne approximation. Par contre, pour les molécules conjuguées la somme des énergies de liaison est inférieure à l'enthalpie de formation. Cette différence représente par définition l'énergie de résonance. Cette énergie de résonance est liée à l'existence dans la molécule d'électrons π délocalisés. Les formes tautomères qui nous intéressent ne diffèrent en

(*) On peut trouver une description de cette méthode dans le D.E.S. de M. J. DUTRIEUX (30).

Structure "vraie"			Structure "amphi"			Structure "méso"		
	N	Dénomination		N	Dénomination		N	Dénomination
Quinones 	0	Naphtoquinone-1,4		0	[Naphtoquinone-1,5]		1	Anthraquinone-9,10
	1	Anthraquinone-1,4		1	[Anthraquinone-1,10]		2	Naphtacènequinone-5,12
	2	Naphtacènequinone-1,4		2	[Naphtacènequinone-1,5]			
 Quinones monohydroxylées (*)	0	Hydroxy-5 naphtoquinone-1,4		0	Hydroxy-8 naphtoquinone-1,5		1	Hydroxy-1 anthraquinone-9,10
	1	[Hydroxy-9 anthraquinone-1,4]		1	Hydroxy-9 anthraquinone-1,10		2	[Hydroxy-1 naphtacène-quinone-5,12]
	2	[Hydroxy-5 naphtacène-quinone-1,4]		2	[Hydroxy-12 naphtacène-quinone-1,5]			
				1	[Hydroxy-4 anthraquinone-1,10]			
				2	[Hydroxy-4 naphtacène-quinone-1,5]			
 Quinones dihydroxylées (*)	0	Dihydroxy-5,8 naphtoquinone-1,4		0	Dihydroxy-4,8 naphtoquinone-1,5		1	Dihydroxy-1,4 anthraquinone-9,10
	1	Dihydroxy-9,10 anthraquinone-1,4		1	Dihydroxy-4,9 anthraquinone-1,10		2	Dihydroxy-1,4 naphtacène-quinone-5,12
	2	Dihydroxy-5,12 naphtacène-quinone-1,4		2	Dihydroxy-4,12 naphtacène-quinone-1,5			

N : nombre de noyaux adjacents

Les molécules entre crochets sont purement fictives ou n'ont pas été synthétisées, nous les avons calculées afin de compléter notre étude.

(*) Pour chaque dérivé mono ou dihydroxylé et chaque structure possible, les calculs ont été effectués pour une forme "libre" (assimilable en première approximation au dérivé O-méthylé correspondant) et pour une forme chélatée tenant compte des liaisons par hydrogène internes dues à la proximité OH···O=C .

TABLEAU I

première approximation que par la distribution des électrons π. On peut, dans ces conditions, écrire pour les systèmes envisagés :

$$\Delta H^{\circ} \simeq \Delta E_R = \Delta E_\pi$$

La méthode des orbitales moléculaires permet de calculer ΔE_π, donc d'obtenir une valeur approchée de ΔH°.

Nous n'avons aucune donnée en ce qui concerne l'entropie, cependant, nous pouvons admettre que les structures envisagées pour les différentes dihydroxyquinones, très voisines et de même degré de symétrie ont des entropies sensiblement égales, ΔS° est alors nul et nous avons :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} = \Delta E_R = \Delta E_\pi$$

Théoriquement, la valeur de ΔE_π devrait nous permettre d'étudier tous les équilibres tautomères que nous allons considérer pour les trois séries du naphtalène, anthracène et naphtacène.

Série du naphtalène

	quinone "amphi" E_π	quinone "vraie" E_π	$E_\pi v - E_\pi a$ (unité β)
naphtoquinone	12α + 19,3993β	12α + 19,7881β	0,39
monohydroxy-naphtoquinone "libre"	14α + 23,6967β	14α + 24,0461β	0,35
monohydroxy-naphtoquinone chélatée	14α + 23,6547β	14α + 23,9735β	0,32
dihydroxy-naphtoquinone "libre"	16α + 27,9710β	16α + 28,2928β	0,32
dihydroxy-naphtoquinone chélatée	16α + 27,8779β	16α + 28,1484β	0,27

Série de l'anthracène

	quinone "amphi" E_π	quinone "vraie" E_π	quinone "méso" E_π	$E_\pi m - E_\pi a$ (unité β)	$E_\pi m - E_\pi v$ (unité β)	$E_\pi v - E_\pi a$ (unité β)
anthraquinone	16α + 25,3117β	16α + 25,4757β	16α + 25,7643β	0,45	0,29	0,16
monohydroxy-anthraquinone "libre"	18α + 29,6221β	(*)	18α + 30,0222β	0,40		
monohydroxy-anthraquinone chélatée	18α + 29,5831β	(*)	18α + 29,9495β	0,37		
dihydroxy-anthraquinone "libre"	20α + 33,8822β	20α + 34,0014β	20α + 34,2686β	0,39	0,27	0,12
dihydroxy-anthraquinone chélatée	20α + 33,7843β	20α + 33,8693β	20α + 34,1232β	0,34	0,25	0,09

(*) Sur ce tableau figure la monohydroxyanthraquinone pour laquelle les atomes d'oxygène sont en position 1, 9, 10, seule molécule de ce type dont nous pouvions disposer.

Série du naphtacène

	quinone "amphi" E_π	quinone "vraie" E_π	quinone "méso" E_π	$E_\pi m - E_\pi a$ (unité β)	$E_\pi m - E_\pi v$ (unité β)	$E_\pi v - E_\pi a$ (unité β)
naphtacène-quinone	20α + 31,0025β	20α + 31,1088β	20α + 31,4510β	0,45	0,34	0,11
dihydroxy-naphtacène-quinone "libre"	24α + 39,5695β	24α + 39,6387β	24α + 39,9552β	0,39	0,32	0,07
dihydroxy-naphtacène-quinone chélatée	24α + 39,4694β	24α + 39,5100β	24α + 39,8100β	0,34	0,30	0,04

Conclusions

Dans la mesure où les différences des énergies des électrons π (ΔE_π) peuvent donner une idée approximative des énergies libres (ΔG^o) qui régissent les équilibres entre les formes tautomères ci-dessus envisagées, les conclusions suivantes peuvent être formulées :

Série du naphtalène

La forme p.quinone est nettement privilégiée : les différences des énergies π des molécules tautomères avoisinent 0,30 β , soit approximativement - 6 kcal/mole.

Séries de l'anthracène et du naphtacène

Les trois formes "amphi", "vraie", "méso" ont été envisagées, d'après les résultats obtenus, les formes "méso" sont privilégiées.

Incidence des répulsions internucléaires

L'énergie totale W de chacune des formes contient, outre l'énergie E_π, les termes de répulsion internucléaire qui doivent différer d'un isomère à l'autre. Comme le proposent PARR et MULLIKEN (53), l'énergie de répulsion internucléaire se calcule par :

$$W_N = \sum_{p>q} \frac{D_p D_q}{R_{pq}}$$

D_p et D_q étant les charges des atomes p et q, R_{pq} la distance entre ces atomes.

Pour avoir une idée de l'importance de ces termes, et voir s'ils pouvaient modifier les conclusions précédentes, nous avons pris comme exemple le cas de la naphtazarine ; un calcul approximatif, sans tenir compte de la chélation, a été effectué pour les deux formes ; les résultats sont les suivants :

	W_N	ΔW_N
p.quinone	609,64 eV	1 eV
quinone "amphi"	610,64 eV	

Soit une contribution importante d'environ -23 kcal/mole supplémentaires en faveur de la forme p.quinone.

Nous n'avons pas généralisé ces calculs assez fastidieux, dans la mesure où l'exemple précédent ne fait que renforcer les conclusions émises.

III - SPECTRES ELECTRONIQUES

1°) Résultats théoriques

Les calculs ont été effectués pour les quinones de référence et les dérivés correspondants hydroxylés en péri (formes "libres" et chélatées).

- *dans la série de la naphtoquinone*

structure quinone "vraie" : naphtoquinone-1,4 , hydroxy-5, dihydroxy-5,8
structure quinone "amphi" : naphtoquinone-1,5 , hydroxy-4, dihydroxy-4,8

- *dans la série de l'anthraquinone*

structure quinone "vraie" : anthraquinone-1,4 , hydroxy-9, dihydroxy-9,10
structure quinone "méso" : anthraquinone-9,10, hydroxy-1, dihydroxy-1,4
structure quinone "amphi" : anthraquinone-1,10, hydroxy-4, hydroxy-9 dihydroxy-4,9

- *dans la série de la naphtacène quinone*

structure quinone "vraie" : naphtacènequinone-1,4 , hydroxy-5, dihydroxy-5,12

structure quinone "méso" : naphtacènequinone-5,12, hydroxy-1, dihydroxy-1,4

structure quinone "amphi" : naphtacènequinone-1,5 , hydroxy-4, hydroxy-12 dihydroxy-4,12

Les résultats concernant la première transition $\Delta E^{1}_{\pi\to\pi^*}$ sont portés dans le tableau II(cf. page 37).

Commentaires sur le Tableau II

- Quinones

a) Conformément aux résultats expérimentaux (1) et théoriques (47) récemment obtenus au laboratoire, le tableau permet de traduire, quant à la première transition $\pi\to\pi^*$

α) l'effet hypsochrome au passage de la naphtoquinone-1,4 à l'anthraquinone-9,10,

β) l'effet bathochrome dû à l'accolement de noyaux d'un même côté. L'ordre de classement des longueurs d'ondes λ_{max} étant :

naphtoquinone-1,4 < anthraquinone-1,4 < naphtacènequinone-1,4

anthraquinone-9,10 < naphtacènequinone-5,12

γ) le fait qu'une quinone "méso" absorbe à des longueurs d'ondes plus faibles que son isomère quinone "vraie"

anthraquinone-9,10 < anthraquinone-1,4

naphtacènequinone-5,12 < naphtacènequinone-1,4

soit en définitive :

anthraquinone-9,10 < naphtacènequinone-5,12 < naphtoquinone-1,4 < anthraquinone-1,4 < naphtacènequinone-1,4

b) Cette traduction correcte des résultats déjà connus permet d'étendre la prévision aux quinones à structure "amphi" inconnues qui devraient absorber, si on les obtenait, dans la région de 0,8 µ.

- Hydroxy et méthoxyquinones

a) Introduction de groupements OCH_3 (assimilés à OH "libre")

- sur les structures paraquinoniques ("vraies" ou "méso") on a un effet bathochrome important, pratiquement additif lorsqu'on met un second groupe OCH_3,
- sur les structures "amphi" on prévoit un effet très faible (par rapport à la quinone hypothétique de référence), tantôt hypsochrome, tantôt bathochrome.

Le passage de la série de la naphtoquinone aux homologues supérieurs se traduirait

- par un effet bathochrome si on conserve la structure quinone "vraie",

naphtoquinone-1,4 < anthraquinone-1,4 < naphtacènequinone-1,4

- par un effet hypsochrome si on accole le noyau de manière à obtenir le dérivé de l'anthraquinone-9,10, suivi d'un effet bathochrome pour passer à la série de la naphtacènequinone-5,12 , comme dans le cas des quinones elles-mêmes.

b) Groupements OH chélatés

Par rapport aux effets précédents des groupes OCH_3, la chélation apporte :

- un effet bathochrome supplémentaire très net, bien que moins important que l'effet propre à la substitution, pour les structures para ("vraies" ou "méso").
- un effet hypsochrome pour les structures "amphi".

Structure quinone "vraie"		$\Delta E^1_{\pi\to\pi^*}$ unité β	$\Delta\Delta E^1_{\pi\to\pi^*}$ (†)	Structure quinone "amphi"		$\Delta E^1_{\pi\to\pi^*}$ unité β	$\Delta\Delta E^1_{\pi\to\pi^*}$ (†)	Structure quinone "méso"		$\Delta E^1_{\pi\to\pi^*}$ unité β	$\Delta\Delta E^1_{\pi\to\pi^*}$ (†)
Naphtoquinone-1,4		-1,472		[Naphtoquinone-1,5]		-0,586					
[Hydroxy-5 "] (*)	libre	-1,275	0,197	[Hydroxy-4 "]	libre	-0,580	0,006				
Hydroxy-5 "		-1,246	0,226	Hydroxy-4 "		-0,619	-0,033				
Dihydroxy-5,8 "	libre	-1,123	0,349	Dihydroxy-4,8 "	libre	-0,550	+0,036				
Dihydroxy-5,8 "		-1,083	0,389	Dihydroxy-4,8 "		-0,610	-0,024				
Anthraquinone-1,4		-1,119		[Anthraquinone-1,10]		-0,637		Anthraquinone-9,10		-1,556	
[Hydroxy-9 "]	libre	-1,028	0,091	[Hydroxy-4 "]	libre	-0,614	0,023				
[Hydroxy-9 "]		-1,014	0,105	[Hydroxy-4 "]		-0,640	-0,003				
				Hydroxy-9 "	libre	-0,644	-0,007	Hydroxy-1 "	libre	-1,360	0,196
				Hydroxy-9 "		-0,686	-0,049	Hydroxy-1 "		-1,331	0,225
Dihydroxy-9,10 "	libre	-0,932	0,187	Dihydroxy-4,9 "	libre	-0,598	0,039	Dihydroxy-1,4 "	libre	-1,207	0,349
Dihydroxy-9,10 "		-0,911	0,208	Dihydroxy-4,9 "		-0,651	-0,014	Dihydroxy-1,4 "		-1,166	0,390
Naphtacènequinone-1,4		-0,817		[Naphtacènequinone-1,5]		-0,615		Naphtacènequinone-5,12		-1,197	
[Hydroxy-5 "]	libre	-0,804	0,013	[Hydroxy-4 "]	libre	-0,592	0,023				
[Hydroxy-5 "]		-0,809	0,008	[Hydroxy-4 "]		-0,609	0,006				
				[Hydroxy-12 "]	libre	-0,638	-0,023	[Hydroxy-1 "]	libre	-1,198	-0,001
				[Hydroxy-12 "]		-0,679	-0,064	[Hydroxy-1 "]		-1,193	0,004
Dihydroxy-5,12 "	libre	-0,769	0,048	Dihydroxy-4,12 "	libre	-0,590	0,025	Dihydroxy-1,4 "	libre	-1,194	0,003
Dihydroxy-5,12 "		-0,784	0,033	Dihydroxy-4,12 "		-0,638	-0,023	Dihydroxy-1,4 "		-1,165	0,032

(†) $\Delta E_{\text{dérivé}} - \Delta E_{\text{quinone}}$ (*) Voir remarque sous Tableau I

TABLEAU II

Notons au passage que les résultats obtenus laissent prévoir que la quinizarine "méso" et la benzoquinizarine "méso" (dérivés dihydroxylés) absorbent sensiblement à la même longueur d'onde pour la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

2°) Résultats expérimentaux (+)

TABLEAU III

	Quinone	mono-O-CH_3	mono-OH	di-O-CH_3	di-OH
Naphtoquinone-1,4	336 (*) (1)	(**)	e 424 e	443	560 542 e 519 486
Anthraquinone-9,10	327 (1)	373	e	416	512 498 e 480
Anthraquinone-1,4	409 (1)		402 386		470 e 457
Naphtacènequinone-5,12	391 (1)	-	-	425	504 491 e 470
Naphtacènequinone-1,4	476 (1)				460 460

(*) Longueurs d'onde en mμ (**) non synthétisée

On peut constater que pour les dérivés hydroxylés les bandes obtenues, surtout dans le cas des dérivés dihydroxylés, présentent une structure, d'ailleurs encore plus nette pour les solutions dans l'heptane, structure qui disparaît complètement pour les dérivés O-méthylés.

(+) (conditions expérimentales en Appendice)

Les bandes portées dans le tableau sont certainement dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, compte tenu de leur intensité. Il n'a pas été possible de déceler de bandes susceptibles d'être associées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$. Nous reviendrons sur ce problème (cf. page 43).

3°) Interprétation

Nous allons utiliser la comparaison des tableaux II et III pour tenter de dégager les relations entre structure et première bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$. Nous assimilerons en première approximation les dérivés O-méthylés aux dérivés à hydroxyles "libres" du calcul.

a) Série de la naphtoquinone

On prévoit : - pour une structure quinone "vraie", pour les λ_{max} les séquences suivantes :

naphtoquinone-1,4 < dérivé mono-O-méthylé < dérivé mono hydroxylé < dérivé di-O-méthylé < dérivé dihydroxylé

dans la région de 0,3 µ à 0,5 µ.

- pour une structure "amphi" :

dérivé monohydroxylé < dérivé dihydroxylé < naphtoquinone-1,5 < dérivé O-méthylé < dérivé di-O-méthylé

dans la région avoisinant 0,8 µ.

La séquence expérimentale pour la région de 0,3 µ à 0,5 µ est :

naphtoquinone-1,4 < dérivé hydroxylé < dérivé di-O-méthylé < dérivé dihydroxylé

en parfait accord avec les prévisions concernant la structure -1,4.

Il nous semble donc possible de pouvoir conclure au rejet de la structure "amphi" pour laquelle ni la séquence, ni la région prévues ne correspondent.

b) Série de l'anthraquinone

Les séquences prévues sont :

- pour une structure quinone "vraie"

Anthraquinone-1,4 < méthoxy-9 < hydroxy-9 < diméthoxy-9,10 < dihydroxy-9,10

dans une région où les longueurs d'onde λ_{max} sont supérieures à 0,5 µ

- pour une structure quinone "méso"

Anthraquinone-9,10 < méthoxy-1 < hydroxy-1 < diméthoxy-1,4 < dihydroxy-1,4

avec λ_{max} < 0,5 µ.

- pour une structure quinone "amphi"

Hydroxy-9 < diméthoxy-4,9 < méthoxy-9 < hydroxy-4 < quinone-1,10 < méthoxy-4 < dihydroxy-4,9

dans une région avoisinant 0,8 µ

La séquence expérimentale est :

anthraquinone-9,10 < dérivé mono O-méthylé < dérivé mono hydroxylé < anthraquinone-1,4 < dérivé di-O-méthylé < dérivé dihydroxylé

On peut voir que cette séquence ne peut correspondre qu'à la structure "méso" anthraquinone-9,10.

Cette structure doit, en outre, entraîner un effet hypsochrome au passage de la série de la naphtoquinone-1,4 à la série de l'anthraquinone-9,10 , ce qu'on observe bien expérimentalement.

c) Série de la naphtacènequinone

Théoriquement nous prévoyons les évolutions suivantes :

- pour une structure quinone "vraie"

naphtacènequinone-1,4 < hydroxy-5 < méthoxy-5
< dihydroxy-5,12 < diméthoxy-5,12

avec des longueurs d'onde $\lambda_{max} > 0,5\ \mu$.

- pour une structure quinone "méso"

méthoxy-1 # naphtacènequinone-5,12 < hydroxy-1 #
diméthoxy-1,4 < dihydroxy-1,4

- pour une structure "amphi"

hydroxy-12 < méthoxy-12 # dihydroxy-4,12 <
naphtacènequinone-1,5 < hydroxy-4 < diméthoxy-4,12 # méthoxy-4

dans une région avoisinant 0,8 μ.

Expérimentalement, nous avons :

Naphtacènequinone-5,12 < dérivé diméthoxy
< dérivé dihydroxy < naphtacènequinone-1,4

Ces résultats correspondent bien à la forme "méso".
Notons comme prévu la grande ressemblance de la bande de la benzoquinizarine avec celle de la quinizarine.

Remarque :

En supperposant les valeurs des divers niveaux d'énergie obtenus par la méthode de HUCKEL pour la p.benzoquinone et le benzène, on peut s'apercevoir (55) qu'en première approximation on obtient le spectre de niveaux de la naphtoquinone-1,4 (Tableau IV_a).

De la même manière (Tableau IV_b) on obtient le spectre de niveaux de la naphtazarine (forme "vraie" non chélatée) par superposition des niveaux de l'hydroquinone et de la p.benzoquinone.

La chélation dans la naphtazarine n'apporte de perturbations sensibles qu'en ce qui concerne les niveaux occupés de plus basse énergie (Tableau IV_b).

On peut alors constater que la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$, dans le cas de la forme p.quinonique retenue, correspond au passage d'un électron du dernier niveau occupé "provenant" de la partie hydroquinonique au premier niveau libre qu'on peut associer à la partie quinonique. Elle correspond donc ainsi à une sorte de transfert de charge "interne", en parallèle avec ceux observés pour les quinhydrones. La chélation ne modifie cette transition que par un faible effet bathochrome.

De plus, si l'on estime, comme POQUET (55), que l'énergie associée à un électron de paires libres des atomes d'oxygène carbonyliques est approximativement $\alpha + 0{,}7\ \beta$, on peut alors prévoir que la première transition $n \rightarrow \pi^*$ sera pratiquement confondue avec la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et, théoriquement interdite, ne pourra donc être décelée expérimentalement.

Ces conclusions peuvent être transférées, comme nous l'avons vérifié, sans aucune modification, aux homologues supérieurs (quinizarine et benzoquinizarine).

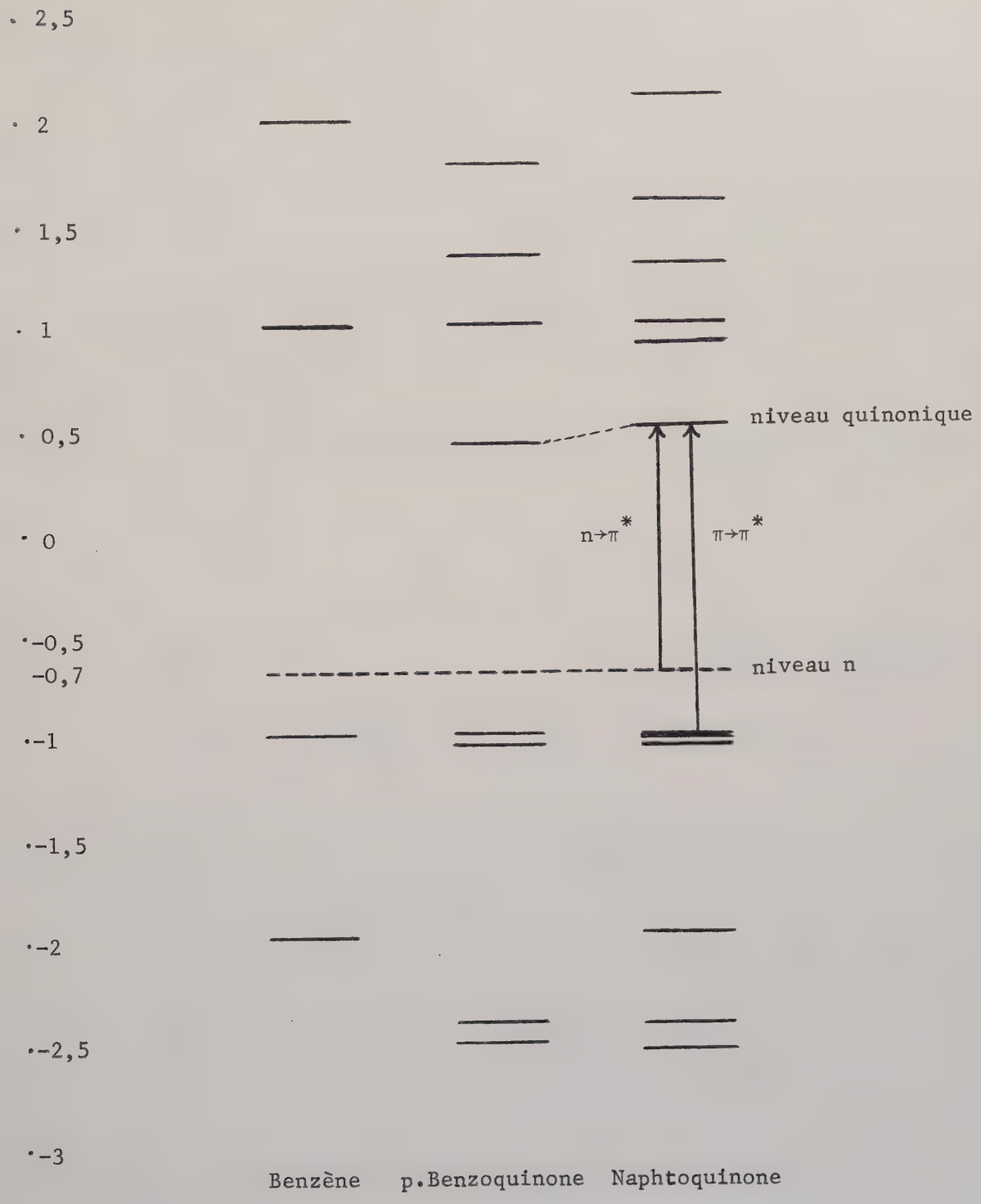

2,5
2
1,5
1
0,5
0
-0,5
-0,7
-1
-1,5
-2
-2,5
-3
niveau quinonique
n→π*
π→π*
niveau n
Benzène
p.Benzoquinone
Naphtoquinone

TABLEAU IV_a

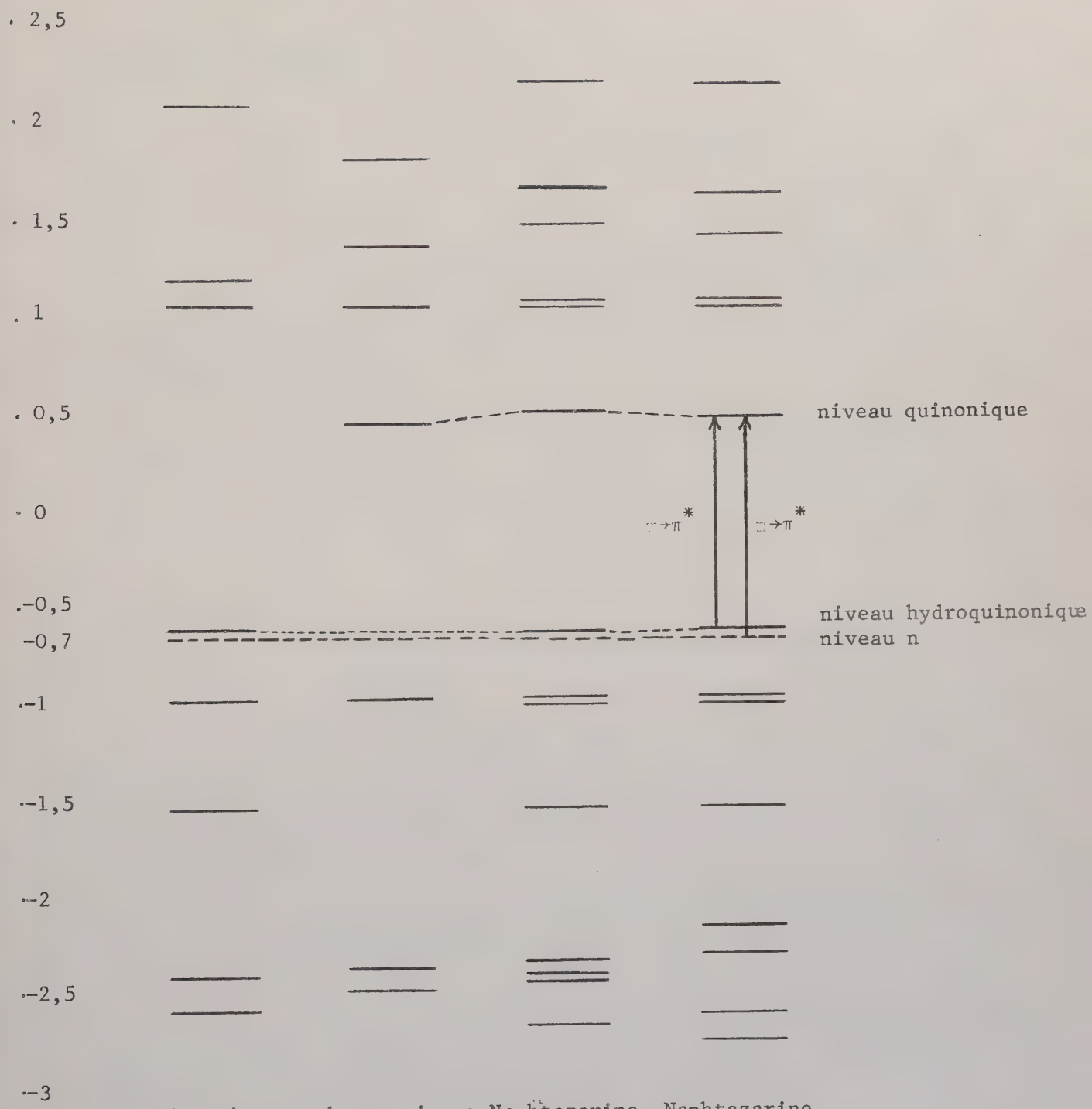

2,5
2
1,5
1
0,5
0
-0,5
-0,7
-1
-1,5
-2
-2,5
-3
niveau quinonique
niveau hydroquinonique
niveau n
Hydroquinone
p.benzoquinone
Naphtazarine "libre"
Naphtazarine

TABLEAU IV_b

IV - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

En l'absence de calculs des modes normaux de vibrations du naphtalène et de la naphtoquinone (d'ailleurs entrepris au laboratoire par J. RAYMOND), a fortiori de la naphtazarine et de ses homologues supérieurs, nous ne disposons que d'une première étude expérimentale infra-rouge détaillée de la naphtazarine et de ses dérivés substitués, étude effectuée par BOURDERON (13) dans le cadre d'un diplôme d'études supérieures en liaison avec notre travail.

Après avoir tenté de dégager, à la suite de BOURDERON, les relations entre la structure et le dénombrement des bandes actives en infra-rouge, nous analyserons plus spécialement l'évolution des fréquences $\nu_{c=o}$ dans la série étudiée, en relation avec les indices de structure $p_{c=o}$.

1°) Structure et dénombrement des vibrations actives en infra-rouge

a) Naphtazarine (13)

Les deux formes tautomères de la naphtazarine présentent les éléments de symétrie suivants :

- forme p.quinone : un plan de symétrie (celui de la molécule) et un axe d'ordre 2 dans ce plan : symétrie C_{2v}

- forme "amphi" : un plan de symétrie (celui de la molécule) et un axe d'ordre 2 perpendiculaire à ce plan, donc un centre de symétrie: symétrie C_{2h}.

Les spectres infrarouges des deux formes devraient donc être fort différents :

- pour la forme "vraie" de symétrie C_{2v} on attend :

37 vibrations dans le plan : 19 A_1 + 18 B_1
17 vibrations hors du plan 9 A_2 + 8 B_2

Ces vibrations seraient toutes actives en diffusion RAMAN, mais seulement 45 d'entre elles seraient actives en infra-rouge, les vibrations de type A_2 étant théoriquement interdites.

- pour la forme centrosymétrique de symétrie C_{2h}, on attend une séparation nette de l'activité selon les deux types de spectroscopie de vibration :

	actives en RAMAN	actives en IR
37 dans le plan	19 A_g	18 B_u
17 hors du plan	8 B_g	9 A_u
	27	27

Soit donc 27 vibrations seulement actives en infra-rouge.

En se basant sur la prévision du nombre de bandes à partir des considérations de symétrie brièvement résumées ci-dessus, et par comparaison avec l'étude expérimentale du naphtalène effectuée par LE CALVE - CLAVERIE (45), BOURDERON conclut a l'existence de la naphtazarine sous forme axiale (c'est à dire p.quinonique) plutôt que centrosymétrique (forme "amphi").

b) Quinizarine et benzoquinizarine

Les formes p.quinones ("vraie" ou "méso") conservent la symétrie C_{2v} de l'homologue inférieur et on attend :

pour la quinizarine 25 A_1 + 24 B_1 vibrations dans le plan
12 A_2 + 11 B_2 vibrations hors du plan

Les 72 vibrations seraient actives en diffusion RAMAN et seulement soixante en spectroscopie infrarouge (A_2 inactives).

pour la benzoquinizarine 31 A_1 + 30 B_1 vibrations dans le plan
15 A_2 + 14 B_2 vibrations hors du plan

Les 90 vibrations sont théoriquement actives en RAMAN et 75 d'entre elles en spectroscopie infrarouge.

Les formes "amphi" ne possédant plus qu'un plan de symétrie, toutes les vibrations sont théoriquement actives à la fois en infrarouge et en RAMAN.

Le problème est donc a priori plus complexe que celui posé par la naphtazarine :

- d'une part, le nombre de vibrations augmente et les spectres deviennent donc de plus en plus complexes.

- d'autre part, il n'existe plus de possibilité d'une forme centrosymétrique et la différence entre formes "axiales" (vraies et méso) et forme "amphi" ne repose plus que sur le nombre des vibrations A_2 des premières, seules inactives théoriquement en infra-rouge.

Pour ces raisons, auxquelles s'adjoint la complexité déjà importante rencontrée par BOURDERON dans l'étude de la naphtazarine, nous avons préféré ne pas entreprendre, au stade actuel de notre examen, l'analyse complète et l'attribution des spectres de la quinizarine et de la benzoquinizarine, et nous nous sommes limité à l'étude des bandes propres aux groupements carbonyle, faciles à identifier du fait de leur grande intensité relative.

2°) Comparaison des fréquences $\nu_{C=O}$ et des indices de liaison $p_{C=O}$ (†)

Série du Naphtalène

	Naphtoquinone		Naphtoquinone mono-OCH_3		Naphtoquinone mono-OH		Naphtoquinone di-OCH_3		Naphtoquinone di-OH	
	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$
p.quinone	0,882	1674	0,882 0,878	(*)	0,882 0,851	1670	0,878	1662	0,850	1622
quinone "amphi"	0,859		0,866 0,838		0,868 0,803	1642	0,845		0,812	1613 (1)

(*) non synthétisée
(1) état solide

Série de l'anthracène

	Anthraquinone		Anthraquinone mono-OCH_3 (1)		Anthraquinone mono-OH (1)		Anthraquinone di-OCH_3		Anthraquinone di-OH	
	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$p_{C=O}$	$\nu_{C=O}$
p.quinone "méso"	0,885	1678	0,885 0,881	1676	0,885 0,855	1677 1638	0,881	1670 (2)	0,853	1627 1625 (3)
p.quinone "vraie"	0,880	1674					0,874		0,844	
quinone "amphi"	0,872 0,854		0,877 0,832		0,877 0,798		0,863 0,837		0,804 0,832	

(1) Atomes d'oxygène en 1, 9, 10
(2) Structure démontrée chimiquement (71)
(3) Etat solide

(†) Résultats expérimentaux en Appendice.

Série du naphtacène

	Naphtacène-quinone		Naphtacène-quinone mono-OCH_3		Naphtacène-quinone mono-OH		Naphtacène-quinone di-OCH_3		Naphtacène-quinone di-OH	
	$p_{c=o}$	$\nu_{c=o}$	$p_{c=o}$	$\nu_{c=o}$	$p_{c=o}$	$\nu_{c=o}$	$p_{c=o}$	$\nu_{c=o}$	$p_{c=o}$	$\nu_{c=o}$
p.quinone "méso"	0,884	1679	0,883 0,880		0,883 0,853		0,880		0,852	
p.quinone "vraie"	0,879	1672		(1)		(1)	0,872	1660 (2)	0,841	1642 1640 (2)
quinone "amphi"	0,851 0,873		0,876 0,830		0,876 0,796		0,864 0,834		0,834 0,801	

(1) Non synthétisée

(2) Etat solide

Conclusions

Pour les quinones, DESCHAMPS a mis en évidence dans sa thèse (24) une relation sensiblement linéaire entre fréquences $\nu_{c=o}$ et indices $p_{c=o}$. Il est difficile d'étendre cette relation à notre étude, car l'introduction de groupes en péri tels que OCH_3 et OH (chélation) apporte certainement des modifications dont une partie peut être liée à la structure électronique, mais qui traduisent sans doute également des changements de couplages et des effets stériques non pris en considération.

Ces restrictions faites, nous pouvons cependant considérer que les indices $p_{c=o}$ donnent une indication du sens et dans une certaine mesure de l'amplitude du déplacement ; on peut alors constater que les formes "amphi" conduiraient, au moins pour une des fréquences $\nu_{c=o}$ à un abaissement considérable, susceptible d'amener les fréquences à une valeur inférieure à 1600 cm^{-1}, ce qui n'apparaît pas dans les résultats expérimentaux.

Pour la naphtazarine, la fréquence observée conduit donc à rejeter la forme "amphi" centrosymétrique, même pour l'état solide, car les spectres observés pour cet état sont pratiquement identiques à ceux des solutions pour une région spectrale comprise entre 2 et 25 μ.

Pour la quinizarine et la benzoquinizarine (et les dérivés di-O-méthylés), les formes "amphi" ne possèdent plus de centre de symétrie et on est conduit à prévoir deux fréquences $\nu_{c=o}$ très distinctes alors qu'on n'obtient expérimentalement qu'une seule bande. Ici encore, cela conduit à rejetter les formes "amphi" pour ne conserver que les structures p.quinoniques.

Pour les deux isomères supérieurs, il reste cependant à choisir entre les formes p.quinone "vraie" et p.quinone "méso". On peut remarquer d'une part que la structure du dérivé di-O-méthylé de la quinizarine est connue (71) et correspond à la forme "méso", d'autre part que l'évolution des fréquences expérimentales et des indices de liaison pour la série anthraquinonique paraît en faveur de cette même structure.

L'étude comparative des fréquences $\nu_{c=o}$ et des indices de liaison $p_{c=o}$ nous conduit donc à envisager de retenir, parmi les formes tautomères possibles, pour les p.dihydroxy p.quinones étudiées, les formules classiques généralement admises. Il apparaît cependant nécessaire d'étayer cette conclusion par des résultats tirés d'autres méthodes.

V - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (*)

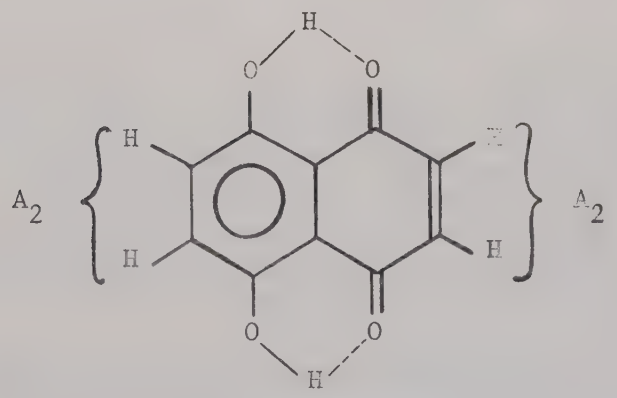
Une trentaine de dérivés substitués de la naphtazarine ont, parallèlement à notre travail, fait l'objet d'une étude récente par résonance magnétique nucléaire due à MOORE et SCHEUER (48).

Sans analyser en détail cet important travail, nous retiendrons des conclusions des auteurs le fait que les structures p.quinoniques (formes "vraies") sont presque toujours adoptées et que la forme "amphi" n'est envisagée que très exceptionnellement. Nous reverrons, à propos des dérivés substitués, certains aspects du travail de MOORE et SCHEUER. Nous n'analyserons ici que nos résultats concernant les dérivés non substitués : naphtazarine et quinizarine.

1°) Naphtazarine

On peut envisager pour cette molécule :

- soit une forme "vraie"



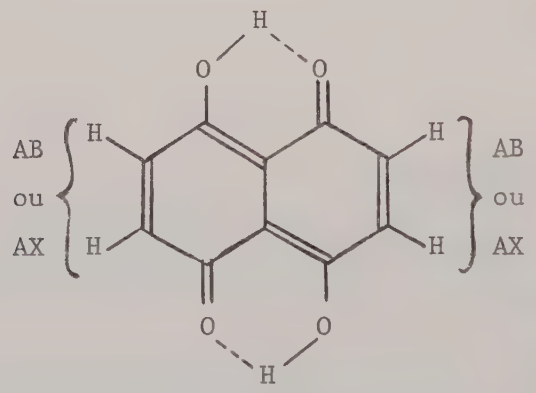
(*) Conditions expérimentales en Appendice

Dans cette hypothèse de structure, on prévoit au niveau des cycles deux groupes de noyaux H magnétiquement équivalents (A_2), l'un des groupes correspond à des noyaux H quinoniques, l'autre à des noyaux H aromatiques voisins des hydroxyles.

On attend donc deux singulets dont les δ avoisinent 7.10^{-6}, le signal quinonique étant en principe à champs plus intenses.

Les deux groupements OH chélatés sont équivalents et doivent donner un singulet avec un déplacement chimique entre 11 et 13.10^{-6}.

- soit une forme centrosymétrique "amphi"



On a alors au niveau des cycles deux groupes identiques (AB ou AX) de noyaux H ; on attend donc soit un quadruplet (AB), soit deux doublets distincts (AX) suivant la valeur du rapport $\Delta\nu/J$.

Les deux hydroxyles chélatés restent équivalents comme dans le cas précédent.

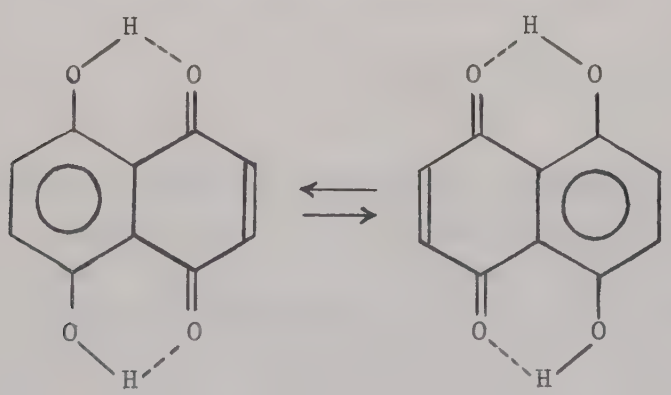
Or, en accord avec les résultats de MOORE et SCHEUER , à côté d'un signal à $12,36.10^{-6}$ correspondant aux groupes OH chélatés, le spectre ne comporte qu'un singulet à $\delta = 7,12.10^{-6}$.

Ce résultat ne permet ni d'adopter la forme "amphi" ni la forme "vraie" qui sont l'une et l'autre prises seules, en desaccord avec le spectre et pose contrairement aux autres techniques utilisées jusqu'ici un problème particulier d'interprétation de structure.

On pourrait envisager la coïncidence fortuite des deux signaux propres aux deux groupes de noyaux H quinoniques et aromatiques dans une structure quinonique "vraie", mais cette hypothèse est assez peu vraisemblable. Elle n'est pas plus vraisemblable dans le cas d'une structure"amphi".

Une autre solution possible, non envisagée par les auteurs précédents serait d'envisager la forme totalement symétrique (S) (cf. page 15) rendant identiques les quatre hydrogènes des cycles. Cette représentation n'est pas compatible avec les résultats obtenus par les autres méthodes. En effet cette hypothèse a déjà été émise et récusée (9) (17) (30) (40) (43).

Il nous faut donc revenir à l'hypothèse d'un équilibre tautomère à interconversion rapide, entre deux structures "vraies", seules compatibles



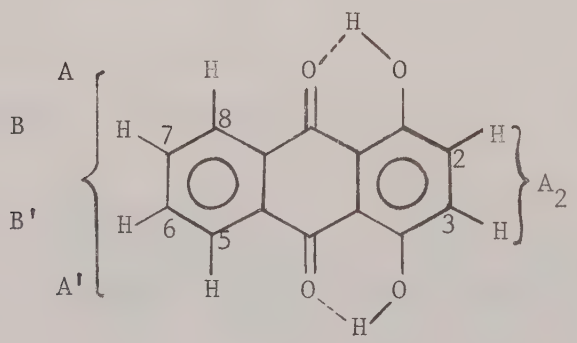
avec l'existence d'absorption $\nu_{c=o}$ dans une région convenable et l'existence de massif ν_{OH} chélaté montrant la présence de groupements carbonyle et OH individualisés.

Notons qu'à l'encontre du schéma proposé par MOORE et SCHEUER (cf. page 17) il ne nous paraît pas nécessaire de faire intervenir dans l'équilibre tautomère les formes centrosymétriques que nous avons déjà éliminées par les autres méthodes.

2°) Quinizarine

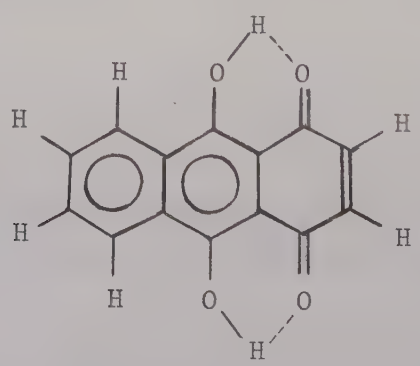
Les trois structures envisageables sont :

- une forme "méso" (à comparer à l'anthraquinone-9,10)



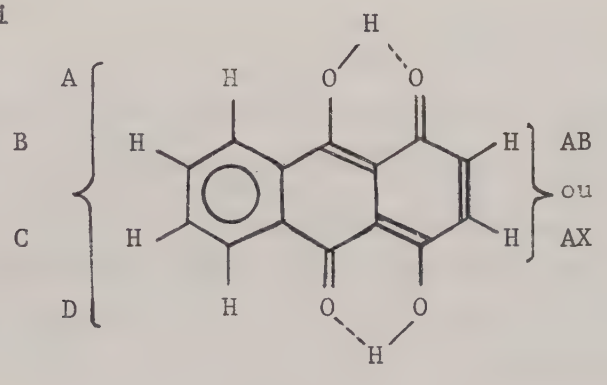
On attend un singulet (A_2) pour les noyaux H 2 et 3 et un ensemble plus ou moins complexe de raies présentant un axe de symétrie à $\nu_A+\nu_B/2$ caractéristique d'un système AA'BB' (noyaux H 5, 6, 7, 8) dans la région correspondant à un δ de l'ordre de 7 à 8.10^{-6}. On prévoit également un singulet correspondant aux hydroxyles chélatés, pour un déplacement chimique de l'ordre de 11 à 13.10^{-6}.

- une forme "vraie" (à comparer à l'anthraquinone-1,4)



On attend le même type de spectre que précédemment, la seule différence pouvant être le caractère quinonique des noyaux 2 et 3 pour lesquels on attend une résonance à champ plus fort que pour des noyaux H aromatiques.

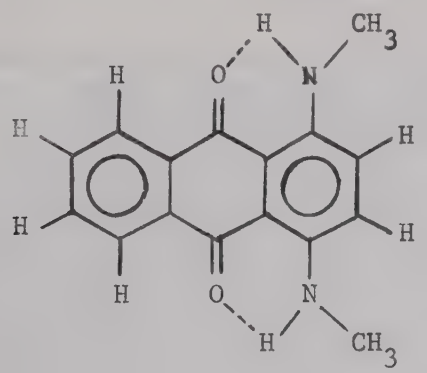
- une forme amphi



L'absence d'élément de symétrie conduit à prévoir, par suite de la non équivalence des divers noyaux H à l'intérieur de chaque groupe, un spectre complexe composé d'un système (AB) ou (AX), d'un système (ABCD) et de deux noyaux singulets distincts pour les hydroxyles.

Le spectre obtenu, composé d'un singulet à $7{,}27.10^{-6}$, de deux groupes de raies complexes symétriques (système AA'BB') par rapport à $\delta = 8.10^{-6}$ et d'un seul signal correspondant aux OH chélatés ($12{,}82.10^{-6}$), conduit ici encore à rejeter la forme amphi.

Pour tenter de choisir entre les deux formes "vraie" et "méso", nous avons également étudié les deux anthraquinones correspondantes et relevé dans le catalogue VARIAN (66) les renseignements concernant la di-(méthylamino)-1,4 anthraquinone-9,10 , composé présentant une chélation analogue à celle de la quinizarine.



Nous disposons également de résultats concernant la naphtoquinone-1,4 (48) et la diméthoxy-5,8 naphtoquinone-1,4 (48). Le tableau suivant regroupe l'ensemble des valeurs, ainsi que les attributions.

	H_2 et H_3		BB'	AA'	H_9 H_{10}
	quinonique	aromatique	H_6 H_7	H_5 H_8	
1 Naphtoquinone-1,4 (48)	6,97		7,77	8,07	-
2 Diméthoxy-5,8 Naphtoquinone-1,4 (48)	6,75		7,31 (B_2)	-	-
3 Anthraquinone-1,4	7,04		7,67	8,05	8,61
4 Anthraquinone-9,10		(*)	7,87	8,42	-
5 Di-(méthylamino)1,4 Anthraquinone-9,10 (66)		7,13	7,67	8,31	-
6 Quinizarine		7,26	7,77	8,32	-

- Les déplacements chimiques sont donnés en $\delta \times 10^6$
- Les attributions aux protons 5 et 8 d'une part, 6 et 7 d'autre part sont, en ce qui concerne les composés 1, 2 et 5, celles des auteurs précédents. Dans le cas de l'anthraquinone-1,4 , nous avons pu faire les mêmes attributions par découplage de spin sur la raie $\delta = 8,61.10^{-6}$ correspondant aux protons 9 et 10 en "méso".
- (*) L'anthraquinone-9,10 présente deux noyaux aromatiques identiques, de part et d'autre du noyau quinonique, donnant le même spectre AA'BB' pour les protons 1, 2, 3, 4 que pour les protons 5, 6, 7, 8 figurant dans le tableau.

Il nous semble ressortir nettement du tableau ci-dessus que la quinizarine se présente sous la forme "méso".

On observe en particulier un fort déplacement vers les champs faibles de la raie correspondant aux protons H_2 et H_3 lorsqu'on passe de l'anthraquinone-1,4 à la quinizarine (de 7,04 à 7,26), alors que les travaux de MOORE et SCHEUER montrent en série naphtoquinonique que le signal des noyaux H quinoniques reste pratiquement constant en δ lorsqu'on passe d'une naphtoquinone à son homologue p.dihydroxylé. La série à 7,26 est donc attribuable à la résonance de noyaux H aromatiques.

La conclusion précédente, en ce qui concerne la structure de la quinizarine nous paraît susceptible d'être étendue au cas de la benzoquinizarine, composé peu soluble dont l'étude n'a pu être entreprise.

VI - MOMENTS DIPOLAIRES

Nous disposons pour cette étude des quelques résultats expérimentaux obtenus pour la naphtazarine, la quinizarine et son dérivé di-O-méthylé par DUMAS (29) dans le cadre d'un récent Diplôme d'Etudes Supérieures en relation avec notre travail.

Ces résultats ont été obtenus à partir de la méthode de DEBYE (23) dite des solutions diluées. La polarisation du soluté extrapolée à dilution infinie a été calculée par la méthode de HALVERSTADT et KUMLER (41).

1°) Naphtazarine $\mu_{exp} = 1,1 \pm 0,1$ D

Si l'on compare les structures envisagées, on peut voir que la forme "amphi" centrosymétrique a théoriquement un moment résultant nul et que seule la forme p.quinone axiale est susceptible de présenter un moment dipolaire, d'ailleurs certainement faible.

Le calcul effectué par additivité vectorielle par DUMAS conduit à prévoir pour cette dernière forme un moment de 0,9 + $\Delta\mu$ D , $\Delta\mu$ indiquant un incrément dû à la chélation correspondant, d'après l'auteur à une légère augmentation du moment résultant.

La détermination du moment dipolaire indique donc une structure p.quinonique comme étant préférentielle. On peut d'ailleurs remarquer que l'existence de ce moment exclut la présence d'une forme "totalement symétrique".

2°) Quinizarine $\Delta\mu_{exp} = 2,16 \pm 0,02$ D

La forme "amphi" perd son caractère centrosymétrique, mais ne peut cependant conduire qu'à une valeur très faible du moment permanent.

Les deux formes p.quinonique ("méso" et "vraie") conduisent respectivement, d'après DUMAS, aux valeurs respectives des moments calculés :

$$\mu_{méso} = 2,13 + \Delta\mu \text{ D}$$
$$\mu_{vraie} = 0,9 + \Delta\mu \text{ D}$$

Il faudrait donc que $\Delta\mu$ devienne relativement très grand, ce qui paraît peu probable, pour pouvoir envisager la forme "vraie" et on est donc conduit, ici encore, à conclure à l'existence de la forme "méso".

3°) Diméthoxy-1,4 anthraquinone-9,10 (quinizarine di-O-méthylée) $\mu = 3,27 \pm 0,04$ D

La position en 1,4 des deux groupes méthoxy a été démontrée par ZAHN et OCHWATT (71), la structure est donc une structure "méso". La

seule question qui se pose est donc de savoir comment se placent les groupes méthyle.

Il semble peu vraisemblable a priori, pour des raisons stériques, d'envisager qu'il puissent être dirigés vers les carbonyles. Il reste donc, soit la possibilité que les carbones des méthyles restent dans le plan de molécule, du côté opposé aux carbonyles, soit que les groupements CH_3 soient éjectés hors du plan.

Le calcul par additivité vectorielle effectué par DUMAS montre que la dernière hypothèse conduit à prévoir des moments trop faibles, alors que la première redonne pratiquement la valeur expérimentale.

VII - CONCLUSION

Les résultats théoriques obtenus par la méthode de HUCKEL et ceux des quatre méthodes expérimentales utilisées pour étudier les dérivés hydroxylés et O-méthylés des quinones des séries du naphtalène, anthracène, naphtacène convergent pour permettre de retenir une même structure préférentielle :

- pour la série du naphtalène, la forme quinone "vraie" avec éventuellement pour la naphtazarine non substituée un équilibre tautomère à interconversion rapide,

- pour la série de l'anthracène, la forme p.quinone "méso".

Cette dernière conclusion peut être étendue à la benzoquinizarine au vu des résultats obtenus en spectroscopie électronique et infra-rouge.

Cette convergence de méthodes différentes nous paraît donc conduire à rejeter pour les trois séries les formes "amphi", même pour la naphtazarine à l'état solide, en opposition avec les conclusions de PASCARD-BILLY (8) tirées de son étude cristallographique. Peut être dans ce cas l'empilement dans le cristal donne-t-il "statistiquement" un résultat voisin de ce qu'amènerait une forme centrosymétrique ? Nous ne sommes pas qualifiés pour conclure sur ce point.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA STRUCTURE DES DERIVES SUBSTITUES SUR LE NOYAU DE LA NAPHTAZARINE, DE LA QUINIZARINE, DE LA BENZOQUINIZARINE ET DES DERIVES DI-O-METHYLES CORRESPONDANTS

L'étude des dérivés non substitués effectuée dans la première partie nous a permis par la convergence des résultats des diverses méthodes utilisées, de rejeter les formes quinone "amphi".

Il semble qu'on doive,pour les dérivés substitués, admettre également cette conclusion. En effet, si l'on examine les modifications apportées à l'énergie E_π^o par un substituant fixé sur l'atome s, on peut écrire en première approximation (19) (20) :

$$E_\pi = E_\pi^o + q_s \, \delta\alpha_s$$

q_s étant, pour la molécule initiale, la charge de l'atome s, $\delta\alpha_s$ la modification de l'intégrale coulombienne α_s apportée par la substitution.

Donc la différence entre les énergies E_π de deux isomères s'exprime

$$\Delta E_\pi = E_\pi - E'_\pi = E_\pi^o - E_\pi^{o'} + (q_s - q'_s) \, \delta\alpha_s$$

$$\Delta E_\pi = \Delta E^o + \Delta q_s \, \delta\alpha_s$$

Les diagrammes moléculaires obtenus permettent de constater que $|\Delta q_s|$ reste toujours inférieur à 0,1. Par ailleurs, les valeurs utilisées pour $\delta\alpha_s$ ne dépassent jamais quelques dixièmes d'unités β. Par conséquent, le terme correctif $\Delta q_s \, \delta\alpha_s$ reste sûrement inférieur à 0,05 β, soit une valeur insuffisante pour modifier les conclusions précédentes de l'étude énergétique des molécules non substituées.

En outre, la première analyse de BOURDERON portant sur la naphtazarine et ses dérivés substitués montre qu'on peut établir des "séries" à partir des bandes observées pour le dérivé non substitué, ce qui serait impossible si un changement de structure se manifestait.

Nous admettrons donc que tous les dérivés substitués étudiés possèdent une structure p.quinonique et les problèmes qui demeurent sont : d'une part dans la série de la naphtazarine,de savoir si le substituant est sur le noyau quinonique ou sur le noyau aromatique, d'autre part pour les quinizarines et benzoquinizarines de voir si la substitution n'est pas susceptible de faire évoluer une forme quinone "méso" en forme quinone "vraie". Ces deux aspects sont suffisamment différents pour nécessiter un exposé séparé.

A - DERIVES SUBSTITUES DE LA NAPHTAZARINE

I - SPECTRES ELECTRONIQUES

1°) Etude théorique

a) Méthode et résultats

En première approximation, l'introduction d'un substituant revient à modifier l'intégrale de coulomb α_s de l'atome substitué. Pour connaître le sens des modifications apportées aux niveaux électroniques et donc aux transitions électroniques de la naphtazarine en particulier la première, nous avons effectué les calculs, par la méthode de HUCKEL, d'une série de dérivés substitués, en supposant que les substituants attracteurs d'électrons modifient de 0,1 β l'intégrale de coulomb α_s et les substituants donneurs de -0,1 β.

Les résultats concernant les variations Δe_8 du dernier niveau occupé, Δe_9 du premier niveau libre et la première transition obtenue par le saut d'un électron de l'un à l'autre, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Position du substituant	$\delta\alpha = 0,1\ \beta$				$\delta\alpha = -0,1\ \beta$			
	Energies en unités β							
	Δe_8	Δe_9	$\Delta\Delta e_{8\to9}$	$\Delta E_{8\to9}$	Δe_8	Δe_9	$\Delta\Delta e_{8\to9}$	$\Delta E_{8\to9}$
Aucun	0	0	0	-1,0829	0	0	0	-1,0829
2	0	0,0162	0,0162	-1,0667	0	-0,0158	-0,0158	-1,0985
6	0,0072	0,0044	-0,0028	-1,0857	-0,0081	-0,0042	0,0039	-1,0790
2,3	0,0002	0,0350	0,0348	-1,0481	-0,0002	-0,0294	-0,0292	-1,1121
2,6 (*)	0,0072	0,0203	0,0131	-1,0698	-0,0080	-0,0202	-0,0122	-1,0951
2,7 (*)	0,0073	0,0204	0,0131	-1,0698	-0,0082	-0,0204	-0,0122	-1,0951
6,7	0,0158	0,0094	-0,0064	-1,0893	-0,0146	-0,0080	0,0066	-1,0763
2,3,6	0,0073	0,0887	0,0314	-1,0515	-0,0082	-0,0342	-0,0260	-1,1089
2,6,7	0,0160	0,0249	0,0089	-1,0740	-0,0147	-0,0244	-0,0097	-1,0926
2,3,6,7	0,0161	0,0429	0,0268	-1,0561	-0,0148	-0,0386	-0,0238	-1,1067

(*) non synthétisée

Référence :
Naphtazarine non substituée $e_8 = \alpha+0,6326\beta$ $e_9 = \alpha-0,4500\beta$ $\Delta E_{8\to9} = -1,0829\beta$

Remarques

α) L'application de la formule de COULSON et LONGUET-HIGGINS (19) (20) tirée d'une méthode de perturbations

$$e_i = e_i^o + (c_s^i)^2\ \delta\alpha_s$$

où c_s^i est le coefficient de l'orbitale atomique $_s$ dans l'expression de l'orbitale moléculaire associée à e_i^o, conduirait à des résultats très voisins car :

$$\Delta\Delta e_{8\to9} = \sum_s \left[(c_s^9)^2 - (c_s^8)^2\right] \delta\alpha_s$$

or $c_2^8 = 0{,}031612$ $c_2^9 = -0{,}400424$ $(c_2^9)^2 - (c_2^8)^2 = 0{,}160$

$c_6^8 = -0{,}275734$ $c_6^9 = -0{,}208082$ $(c_6^9)^2 - (c_6^8)^2 = -0{,}033$

Donc, pour une modification $\delta\alpha_s$ de 0,1 β on obtient en 2 une variation de +0,0160 β, en 6 -0,0033 β ; pour une modification de -0,1 β on obtient en 2 -0,0160 β, en 6 +0,0033 β, soit des valeurs très voisines de celles du calcul précédent, les autres cas s'en déduisent par additivité.

β) on peut également remarquer, en relation avec la construction approchée du spectre de niveau de la naphtazarine par superposition de ceux du noyau quinonique et du noyau hydroquinonique (cf. page 47 Tableau IV_b), que la présence d'un substituant en 2 ou 3 sur le noyau quinonique modifie essentiellement le niveau e_9 d'origine quinonique, alors que la substitution en 6 ou 7 perturbe les deux niveaux, mais surtout le niveau e_8 correspondant à la partie hydroquinone.

b) Exploitation des résultats

Pour être plus précis, les calculs demanderaient à être repris en introduisant les quantités $\delta\alpha_s$ propres à chaque type de substituant. On se trouve donc de nouveau en face d'un problème de choix de valeurs de paramètres particuliers.

Plutôt que d'entreprendre une spéculation hasardeuse sur la détermination de valeurs précises de $\delta\alpha_s$, il nous paraît plus simple, compte tenu des approximations de la méthode, d'établir un classement des molécules substituées, basé sur les valeurs $\delta\alpha_s \pm 0{,}1$ β utilisées à titre d'exemple, pour l'évolution de la première transition électronique afin de pouvoir le comparer au classement expérimental.

Pour un substituant attracteur d'électrons (représenté par $\delta\alpha_s = + 0,1\ \beta$) on prévoit, pour les longueurs d'ondes associées à la 1ère transition (en notant les molécules par les numéros d'emplacement des substituants identiques)

$$6,7 < 6 < \text{non subst.} < 2,6,7 < 2,6 = 2,7 < 2 < 2,3,6,7 < 2,3,6 < 2,3$$

Pour un substituant donneur d'électrons ($\delta\alpha_s = -0,1\ \beta$) on obtient l'ordre inverse.

$$2,3 < 2,3,6 < 2,3,6,7 < 2 < 2,6 = 2,7 < 2,6,7 < \text{non subst.} < 6 < 6,7$$

2°) Résultats expérimentaux et interprétation

La première transition électronique a été étudiée expérimentalement pour la série suivante de composés portant comme substituants répétés, soit Cl, soit CH_3 :

monosubstitués, disubstitués d'un même côté, trisubstitués, tétrasubstitués

on observe toujours la complèxité remarquée pour la bande correspondante de la naphtazarine.

Dérivés chlorés - λ mμ				Naphtazarine λ mμ	Dérivés méthylés - λ mμ			
tétra-	tri-	di-	mono-		mono-	di-	tri-	tétra-
560	562	562	561	560	550	542	545	551
-	-	-	e	542e	-	-	-	-
522	522	522	521	519	512	504	507	511
491	490	490	489	486	483	476	479	481

On peut constater un net effet hypsochrome pour tous les dérivés méthylés, alors que les dérivés chlorés ne manifestent qu'un très faible effet bathochrome, à la limite des erreurs expérimentales.

Si nous examinons, en relation avec les résultats théoriques, le cas des dérivés méthylés, nous avons des substituants donneurs d'électrons et c'est au classement

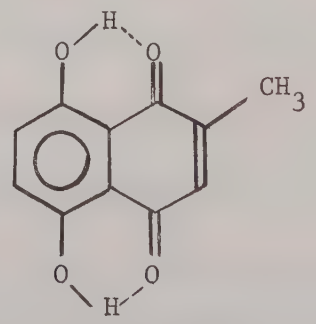
2,3 < 2,3,6 < 2,3,6,7 < 2 < 2,6 = 2,7 < 2,6,7 < non subst. < 6 < 6,7

qu'il faut comparer la séquence expérimentale.

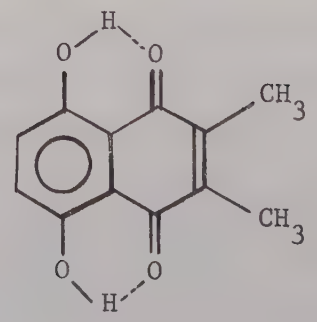
disubstitué < trisubstitué < tétrasubstitué < non substitué
monosubstitué

On peut en déduire que la séquence "théorique" rend bien compte des résultats expérimentaux à condition que :

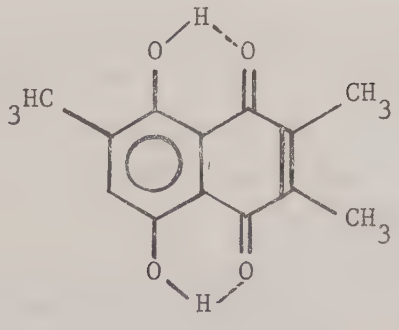
le dérivé monosubstitué ait la structure :



le dérivé disubstitué la structure :



le dérivé trisubstitué la structure



c'est-à-dire que les formes privilégiées, parmi les deux tautomères à structure p.quinonique correspondant à chaque cas, sont celles où le noyau quinonique est substitué au maximum.

Pour les dérivés chlorés les conclusions ne peuvent malheureusement pas être aussi nettes. On peut supposer que l'halogène se comporte globalement comme un substituant attracteur d'électrons. Mais si le sens de l'effet bathochrome observé correspond bien aux structures préférentielles mises en évidence pour les dérivés méthylés, les déplacements expérimentaux sont trop faibles pour vérifier le classement comparatif. Il faut bien en outre remarquer que le comportement des halogènes n'est jamais simple à traduire dans les méthodes empiriques du type HUCKEL par suite de la compétition entre la forte électronégativité (attraction d'électrons) et la conjugaison d'une paire p (donneur d'électrons). On ne peut donc être certain, d'une part que l'influence du substituant soit la même pour l'état fondamental et un état excité, d'autre part que la résultante corresponde nécessairement à un effet d'attraction. A partir des résultats obtenus on ne peut donc conclure et peut-être les propriétés observées pourraient, elles aussi, s'interpréter par l'existence de formes où les halogènes seraient sur le noyau hydroquinonique.

II - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, BOURDERON a pu observer des filiations de bandes constituant des séries pour toute la gamme des dérivés substitués de la naphtazarine étudiés ici, ce qui constitue un argument de poids pour la conservation de la structure p.quinonique.

Dans cette hypothèse, nous allons comparer, comme dans la deuxième partie du mémoire, l'évolution expérimentale des fréquences $\nu_{c=o}$ avec les indices $p_{c=o}$ calculés dans la représentation utilisée pour les spectres électroniques ($\delta\alpha_s = \pm 0{,}1\ \beta$).

place des substituants	$p_{c=o}$		$\nu_{c=o}$	
	$\delta\alpha_s = 0{,}1\beta$	$\delta\alpha_s = -0{,}1\beta$	dérivés chlorés	dérivés méthylés
aucun	0,8502		1622	
2	0,8498 0,8524	0,8508 0,8480	1622	1610
6	0,8503 0,8511	0,8501 0,8493		
2,3	0,8518	0,8484	1626	1605
6,7	0,8512	0,8492		
2,3,6	0,8527 0,8519	0,8475 0,8483	1628	1600
2,6,7	0,8508 0,8534	0,8498 0,8470		
2,3,6,7	0,8528	0,8475	1627	1595

On peut remarquer :

1°) Qu'un substituant attracteur d'électrons ($\delta\alpha_s = 0,1\ \beta$) provoque une augmentation de l'indice $p_{c=o}$ (ou de la valeur moyenne lorsqu'on obtient deux valeurs différentes) alors qu'un substituant donneur provoque une diminution. Les résultats expérimentaux traduisent alors bien le caractère donneur du méthyle et permettent de considérer que pour l'état fondamental le chlore se comporte apparemment comme un attracteur d'électrons.

2°) Cette évolution se manifeste aussi bien lorsque les substituants sont sur le noyau quinonique que lorsqu'ils sont sur le noyau hydroquinonique. Compte tenu du fait que les paramètres $\delta\alpha_s = \pm 0,1\ \beta$ ne constituent qu'une représentation très schématique, il n'est donc pas possible de conclure, à partir des seuls résultats expérimentaux d'absorption infra-rouge, quant à l'emplacement des substituants. Il faut en outre considérer que, pour des substituants placés sur le noyau quinonique, un effet de champ sur le vibrateur c=o doit être pris en considération, en particulier pour les liaisons C-Cl très polaires et suffit presque, à lui seul, à expliquer le comportement des dérivés halogénés (22) (54).

III - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (*)

Nous avons étudié par R.M.N. les mêmes dérivés méthylés et chlorés examinés dans les paragraphes précédents. La tétrachloronaphtazarine s'est révélée très peu soluble pour permettre d'obtenir des renseignements expérimentaux.

MOORE et SCHEUER (48) ont étudié une trentaine de dérivés substitués de la naphtazarine parmi lesquels ne figure aucun dérivé méthylé ou halogéné. Le seul de leurs composés susceptible d'être comparé aux nôtres est la monoéthyl-naphtazarine.

(*) Conditions Expérimentales en Appendice

Nous ne reprendrons pas ici le détail des valeurs expérimentales obtenues par les auteurs et nous ne retiendrons que leurs conclusions essentielles. Pour les substituants tels que C_2H_5, OH, OCH_3, $OCOCH_3$, la structure privilégiée est la structure p.quinonique dans laquelle le maximum de substituants sont attachés au noyau quinonique.

On peut en outre remarquer par comparaison avec les quelques résultats obtenus pour la naphtoquinone (51) (48) que la présence sur le noyau aromatique de deux hydroxyles chélatés déplace le signal correspondant aux noyaux H 6 et 7 vers les champs élevés ($\delta = 7,25.10^{-6}$ en moyenne au lieu de $7,77.10^{-6}$ dans la naphtoquinone).

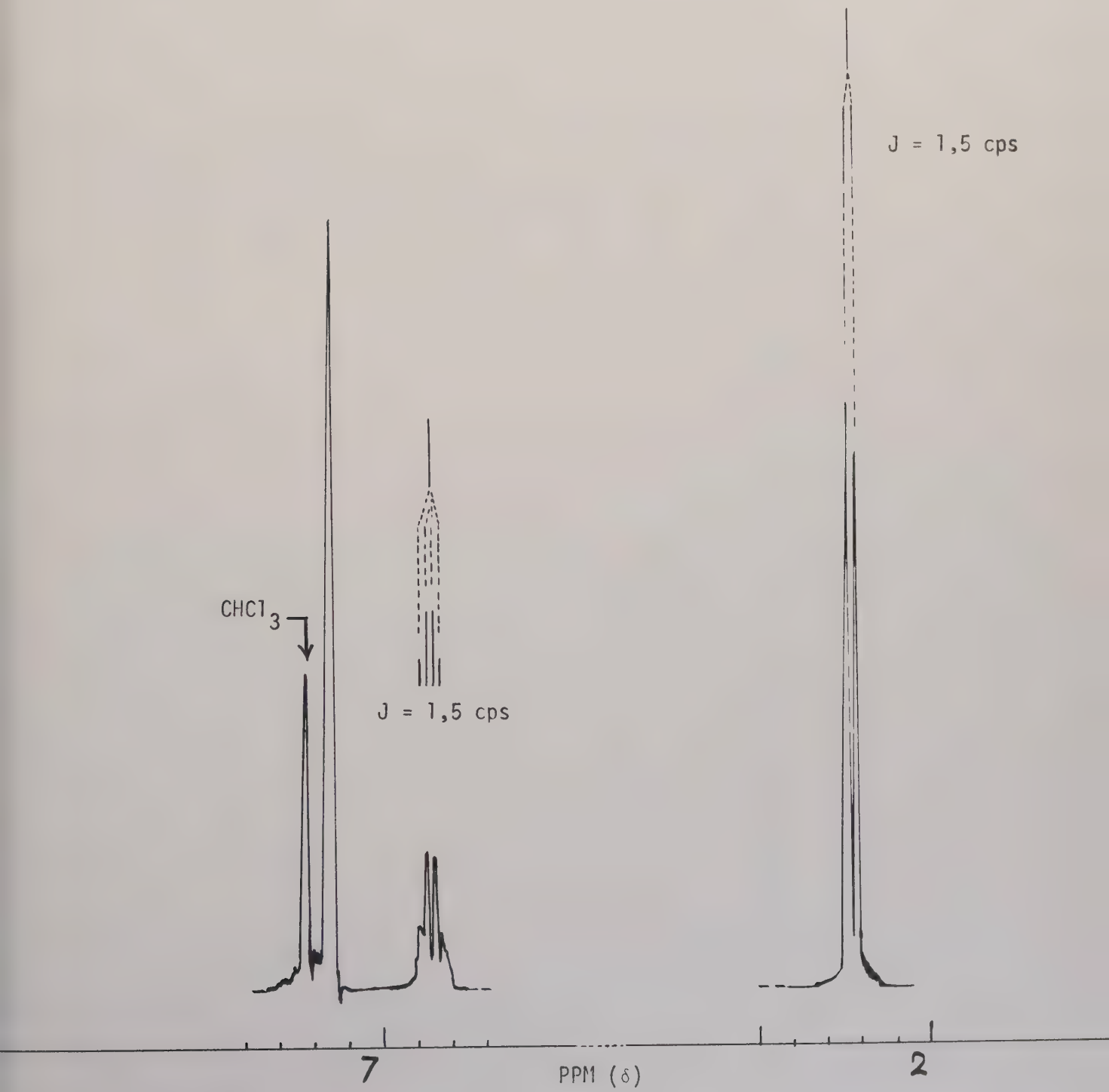
1°) Dérivés méthylés

Les déplacements chimiques obtenus pour les diverses naphtazarines sont consignés dans le tableau.

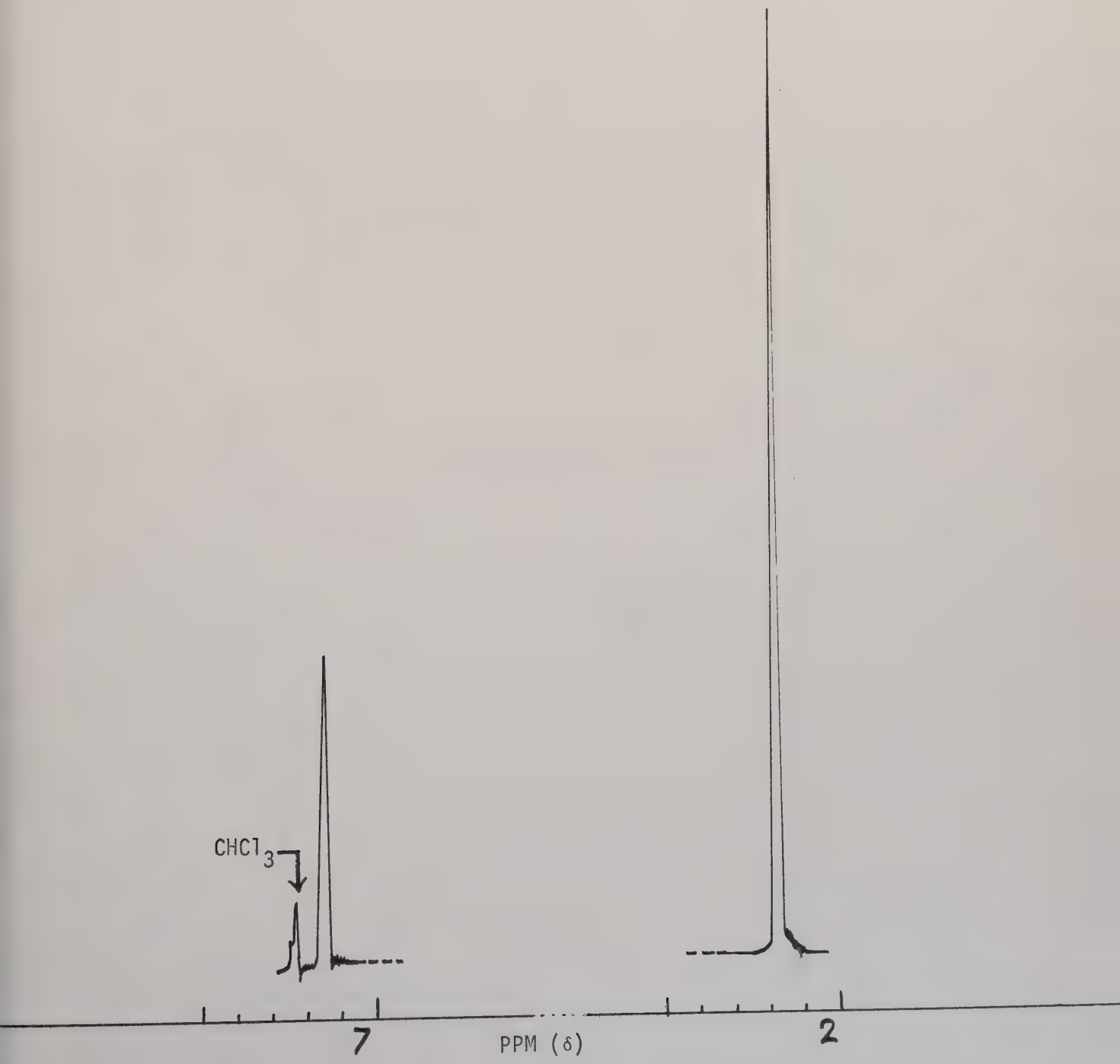
quinone	H aromatique		H quinonique		OH chélaté (*)		CH_3	J(cps)
	H_7	H_6	H_3	H_2	en 5	en 8		
Naphtoquinone-1,4 (48)	7,77		s6,97					
Hydroxy-5 naphtoquinone-1,4 (48)	7,6	7,25	s6,97		11,93			
Naphtazarine (48)	7,12							
Diméthyl-2,6 naphtoquinone-1,4 (51)			q6,73				d2,16 (1) t2,5 (2)	1,6 < 1
Méthyl-2 naphtoquinone-1,4 (48)			q6,79				d2,13	1,6
Méthyl-naphtazarine	s7,16		q6,86		12,40	12,52	d2,22	1,5
Ethyl-naphtazarine (48)	s7,20		t6,84		12,45	12,60		
Diméthyl "	s7,15		-		12,57		s2,17	
Triméthyl "	q6,95 (mal résolu)				12,68	13,04	s2,17 (1) d2,26 (2)	≃ 1
Tétraméthyl "	-		-		13,5		s2,22	

Les déplacements chimiques sont donnés en $\delta \times 10^6$
q: quadruplet , t: triplet , d: doublet , s: singulet
(1) méthyle quinonique (2) méthyle aromatique
(*) Lorsque les pics sont séparés, nous avons suivi en l'étendant l'attribution de MOORE et SCHEUER (48)

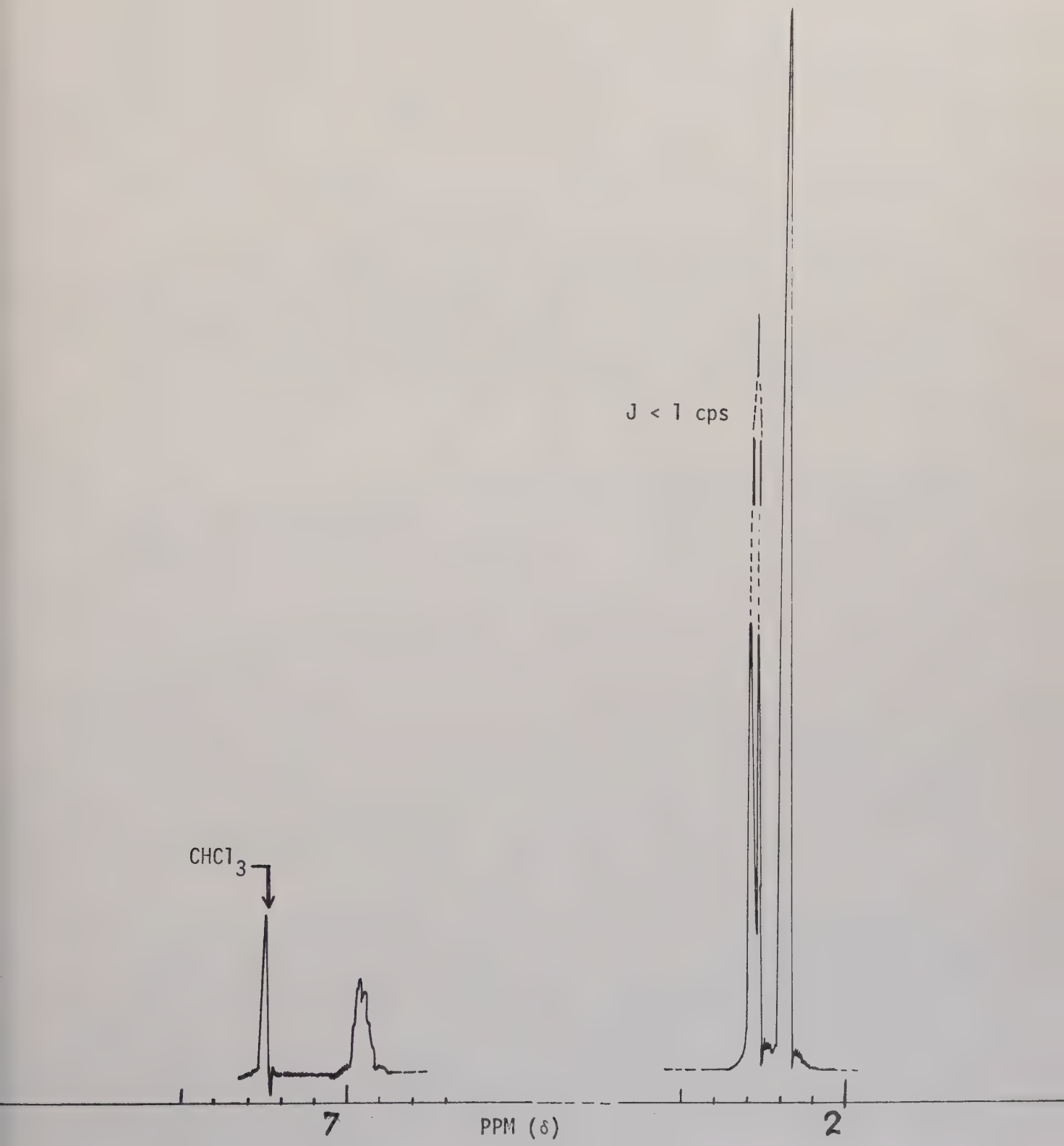
SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE LA METHYLNAPHTAZARINE



SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE LA DIMETHYLNAPHTAZARINE



SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE LA TRIMETHYLNAPHTAZARINE



A partir des résultats portés dans le tableau, il nous semble possible de conclure que la méthyl-naphtazarine et la diméthyl naphtazarine sont des dérivés substitués sur le noyau quinonique et que la diméthyl-naphtazarine porte deux méthyles sur le noyau quinonique et un seul sur le noyau aromatique, étendant ainsi au cas des dérivés méthylés la conclusion de MOORE et SCHEUER.

Les arguments essentiels sont les suivants :

a) pour la méthyl-naphtazarine, le signal centré à $\delta = 6,86.10^{-6}$, position comparable à celle donnée pour les protons quinoniques, est un quadruplet, par couplage avec le groupe méthyle voisin, tout comme pour la méthyl-2 naphtoquinone-1,4 et avec la même constante J = 1,5 à 1,6 cps, valeur également obtenue pour les méthyl-p.benzoquinones (51).

b) pour la diméthylnaphtazarine, l'unique signal observé dans la région convenable ($\delta = 7,15.10^{-6}$) correspond bien à des noyaux H portés par un cycle aromatique.

c) pour la triméthyl-naphtazarine, le déplacement chimique $\delta = 6,95.10^{-6}$ pourrait être d'une interprétation ambigüe, s'il ne se présentait sous la forme d'un quadruplet mal résolu dont la constante de couplage avec le méthyle (déterminé à partir du doublet à $\delta = 2,26.10^{-6}$) est voisin de 1 cps, n'est plus caractéristique des protons quinoniques. Il est de plus normal que la présence d'un méthyl en ortho du proton aromatique provoque le déplacement du signal vers les champs forts (contribution d'un méthyle de l'ordre de $0,15.10^{-6}$ vers les champs élevés).

Remarquons enfin que l'attribution des signaux CH_3 (CH_3 quinonique $\delta = 2,17.10^{-6}$, CH_3 aromatique $\delta = 2,26.10^{-6}$) est en accord avec celle de NORRIS et STERNHELL (51) pour la diméthyl-2,6 naphtoquinone-1,4 (CH_3 quinonique $\delta = 2,16.10^{-6}$, CH_3 aromatique $\delta = 2,5.10^{-6}$).

2°) Dérivés chlorés

Les résultats obtenus sont les suivants :

	H des cycles	OH chélatés
Naphtazarine	7,12	12,36
Chloronaphtazarine	7,12 - 7,21	12,28 - 12,33
Dichloronaphtazarine	7,31	12,28
Trichloronaphtazarine	7,3	12,27

Les résultats sont moins aisés à interpréter que les précédents, d'autant plus que le signal unique de la naphtazarine (cf. page 55) pose en lui-même un problème et que l'argumentation ne peut porter que sur des déplacements chimiques sans la possibilité d'avoir recours à des constantes de couplage (tous les signaux dans la série sont des singulets).

Il serait nécessaire d'entreprendre une étude plus systématique de dérivés plus nombreux, en les comparant aux dérivés halogénés de la naphtoquinone-1,4 non encore étudiés,à notre connaissance, à l'exception de la bromo-2 naphtoquinone-1,4 (51).

On peut cependant suggérer des conclusions provisoires. En effet, si l'on observe que, pour la seule bromo-2 naphtoquinone-1,4 étudiée le signal du noyau H quinonique est déplacé vers les champs faibles et que cet effet paraît confirmé par les quelques résultats concernant les halogéno-p.benzoquinones (51), il n'est pas surprenant d'observer des déplacements chimiques supérieurs à 7.10^{-6} pour des noyaux H quinoniques. En outre, on peut attendre le signal des noyaux H du cycle aromatique aux environs de δ = 7,15 à $7,56.10^{-6}$, comme dans les autres naphtazarines monosubstituées (48).

Ainsi, il semble que l'on puisse envisager de conserver les conclusions précédentes concernant les méthyl naphtazarines à condition d'affecter pour la monochloro la raie $7,12.10^{-6}$ (intensité 2) aux noyaux H aromatiques et la raie $7,21.10^{-6}$ (intensité 1) au noyau H quinonique, ce qui n'est pas illogique compte tenu de nos remarques ci-dessus.

En outre, les déplacements chimiques observés pour les noyaux H des cycles dans les dichloro et trichloronaphtazarines, soit 7,31 et 7,30 sont élevés et pratiquement identiques, ce qui s'interprète assez bien dans nos hypothèses de structure ; le passage du dérivé dichloré au dérivé trichloré correspond à l'apparition d'un atome Cl sur la partie aromatique de la molécule, ce qui doit laisser constant le déplacement chimique du noyau H aromatique restant, la contribution d'un Cl sur la raie de résonance d'un noyau H aromatique étant nulle en toute position (o, m, p).

Les monochloro et dichloronaphtazarines seraient des dérivés substitués sur le noyau quinonique, et la trichloro naphtazarine ne porterait qu'un seul substituant sur le noyau aromatique.

IV - CONCLUSION

De cette étude des dérivés substitués de la naphtazarine on peut retenir tout d'abord la convergence des conclusions tirées de l'étude par spectroscopie électronique et par résonance magnétique nucléaire, en ce qui concerne les dérivés méthylés. Cette convergence renforce grandement l'analyse propre à chacune des deux méthodes et permet pratiquement d'affirmer que les structures préférentielles sont celles dans lesquels les substituants se trouvent sur le noyau quinonique.

Il est troublant de constater que les deux méthodes, que la spectroscopie infra-rouge s'avère ici incapable de renforcer, achopent également sur le cas des dérivés chlorés et ne permettent que des hypothèses toutes provisoires, tendant à étendre au cas de ces composés la conclusion précédente.

B - HOMOLOGUES SUPERIEURS

Nous n'avons pas effectué, pour ces molécules, de calculs approchés analogues à ceux utilisés pour la naphtazarine, ces derniers ayant montré que la substitution sur le noyau aromatique, seule envisageable ici, si la structure est une forme quinone "méso", ne produit que de faibles modifications. Nous supposerons donc a priori que cette structure est conservée et nous examinerons si les quelques résultats expérimentaux disponibles justifient cette hypothèse.

I - SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

1°) Résultats expérimentaux

Le premier massif d'absorption des divers composés (chloroquinizarine, dichloroquinizarine, méthyl-quinizarine, diméthyl-quinizarine ainsi que leurs dérivés di-O-méthylés ; chlorobenzoquinizarine, dichlorobenzoquinizarine,méthylbenzoquinizarine, diméthylbenzoquinizarine ainsi que leurs dérivés di-O-méthylés) est obtenu en spectroscopie électronique, dans la région de 0,4 µ à 0,6 µ.

Ces résultats sont rassemblés dans les tableaux ainsi que ceux concernant les molécules non substituées afin de permettre une comparaison ; les longueurs d'onde sont en mµ.

Longueurs d'ondes enregistrées pour les diverses hydroxyquinones et méthoxyquinones substituées.

Quinizarines				
dichloro-	monochloro-	non substituée	monométhyl-	diméthyl-
515	514	512	514	517
		498 e	500 e	507 e
482 e	481 e	480	481	483
466	469	470 e		
e	e	457 e	457 e	459

Quinizarines di-O-méthylées				
dichloro-	monochloro-	non substituée	monométhyl-	diméthyl-
358	388	418	395	367

Benzoquinizarines				
dichloro-	monochloro-	non substituée	monométhyl-	diméthyl-
512 e	509 e	504	504	511
		491 e	e	488 e
e	e	470	471	477
464	462	460	461	466
e	e	e	e	e

Benzoquinizarines di-O-méthylées				
dichloro-	monochloro-	non substituée	monométhyl-	diméthyl-
392	412	425	399	390

- dihydroxyquinones substituées

Pour les dérivés non méthylés sur les oxygènes hydroxyliques, les bandes sont structurées, tout comme pour les naphtazarines. Dans le tableau nous avons souligné la valeur de la longueur d'onde correspondant au maximum le plus élevé, mais cette indication reste approximative car le massif se présente toujours comme un ensemble complexe mal résolu.

Par analogie avec les dérivés non substitués nous pouvons dire que les bandes portées dans le tableau sont certainement dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ compte-tenu de leur intensité ; il n'a pas été possible de déceler des bandes susceptibles d'être associées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ qui sont presque certainement "cachées" par le massif $\pi \rightarrow \pi^*$. Notons le faible effet des substituants sur la position de cette transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Il est difficile de pousser plus loin l'analyse pour l'instant, étant donné la complexité des bandes.

- Dérivés di-O-méthylés

Nous remarquons que la structuration de la bande observée pour les dihydroxyquinones précédentes disparaît pour laisser place à une bande unique de forte intensité et que nous pouvons attribuer, sans aucune ambigüité à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Ici l'effet des substituants sur la position de cette bande est plus marqué que dans le cas précédent. Le passage des dérivés di-O-méthylés de la quinizarine, à ceux de la benzoquinizarine se traduit par un déplacement bathochrome assez sensible.

2°) Analyse de ces résultats

Dans l'hypothèse d'une structure "méso", on peut attendre compte tenu des résultats théoriques obtenus pour les naphtazarines, une faible influence des substituants placés sur le noyau hydroquinonique. Nous avons d'ailleurs vérifié en utilisant les coefficients c_s^i (cf. remarque page 69) qu'il en était bien aussi. Les effets prévus sont en outre un peu

plus importants pour les dérivés O-méthylés que pour les dérivés hydroxylés. Expérimentalement, les déplacements constatés sont de l'ordre des erreurs expérimentales pour les dihydroxyquinones et restent relativement faibles pour les méthoxyquinones monosubstituées sur le noyau ; ils paraîssent toutefois plus importants que ne le laisseraient prévoir les considérations théoriques. Il nous semble cependant possible de conserver l'hypothèse d'une structure "méso" même dans ce dernier cas. En effet, si la substitution provoquait une transformation de structure entraînant l'apparition d'une forme "vraie", on pourrait s'attendre, d'après les résultats théoriques obtenus pour les dérivés non substitués à un effet bathochrome net par rapport aux hydroxyquinones ou aux méthoxyquinones non substituées amenant le spectre dans la région supérieure à 0,5 µ. Or, précisément, lorsqu'on décèle des effets notables (méthoxyquinones) ce sont des effets hypsochromes par rapport aux dérivés non substitués.

II - SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Nous n'avons examiné, au cours de cette étude, que les fréquences de vibration $\nu_{c=o}$ (cf. IIe partie page 51).

1°) Résultats expérimentaux

Les résultats sont portés dans les tableaux suivants ; les fréquences observées sont données en cm^{-1}.

Quinizarines	dichloro-	monochloro-	non substituée	monométhyl-	diméthyl-
état dissous	1626	1626	1627	1624	1620
état solide	1626	1625	1625	1624	1621

Quinizarines di-O-CH_3	dichloro-	monochloro-	non substituée	monométhyl-	diméthyl-
état dissous	1680	1678	1674	1674	1674
état solide	1676	1675	1674	1672	1670

Benzoquinizarines	dichloro-	monochloro-	non substituée	monométhyl-	diméthyl-
état dissous	1641	1642	1642	1643	1642
état solide	1643	1640	1640	1638	1636

Benzoquinizarines di-O-CH_3	dichloro-	monochloro-	non substituée	monométhyl-	diméthyl-
état solide	1676	insoluble	insoluble	1674	1674
état dissous	1666	1667	1667	1669	1673

Fréquences $\nu_{c=o}$ enregistrées pour les diverses hydroxyquinones et méthoxyquinones.

2°) Analyse

Le passage des dihydroxyquinones aux diméthoxyquinones se traduit par une élévation de fréquence, ce qui est conforme aux prévisions, la chélation entraînant un abaissement très net des fréquences $\nu_{c=o}$ (cf IIe partie).

Notons, dans tous les cas, la faible influence des substituants sur la fréquence $\nu_{c=o}$, qui nous paraît justifier l'hypothèse de la conservation de la structure "méso" des dérivés non substitués.

En effet, pour les anthraquinones-9,10 substituées sur les noyaux aromatiques adjacents au noyau quinonique, FLETT (32) avait déjà remarqué la quasi insensibilité de la fréquence $\nu_{C=O}$ à la substitution. En outre le passage à une structure "vraie" devrait s'accompagner d'un effet de champ pour les dérivés chlorés donnant des déplacements plus importants que ceux constatés, qui restent pratiquement à la limite des erreurs expérimentales.

C - CONCLUSION

Dans l'étude des dérivés substitués des hydroxyquinones que nous venons d'envisager dans cette partie, nous avons dégagé les conclusions suivantes :

- Pour les dérivés méthylés sur le noyau de la naphtazarine, les méthodes utilisées convergent encore pour indiquer la nette prépondérance de la forme p.quinone. Elles permettent en outre de préciser que les substituants sont préférentiellement fixés au noyau quinonique. Ces conclusions semblent pouvoir être étendues au cas des dérivés chlorés bien que l'interprétation des données expérimentales présente plus de difficultés.

- En ce qui concerne les dérivés substitués dans les séries de l'anthracène et du naphtacène , les spectroscopies électronique et infrarouge nous conduisent à opter pour les formes "méso", les substituants étant alors nécessairement fixés au noyau hydroquinonique, compte-tenu des modes de synthèse (cf. IVe partie).

QUATRIEME PARTIE

SYNTHESES ET ETUDES CHIMIQUES

Pour effectuer les études de structures précédemment exposées, il a été nécessaire de préparer un certain nombre de p.dihydroxy p.quinones et leurs dérivés di-O-méthylés.

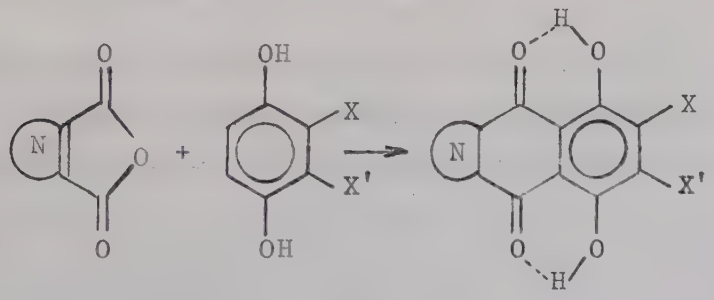
Nous exposerons dans cette partie les méthodes générales d'obtention de ces dihydroxyquinones.
La préparation des dérivés O-méthylés de ces composés et leur réduction par le borohydrure de sodium conduisant aux quinones "vraies", sera l'occasion de quelques commentaires sur certains aspects de leur réactivité.

Une étude théorique de la naphtacènequinone-1,4 par les méthodes "statique" et "dynamique" est effectuée en corrélation avec les premiers résultats expérimentaux.

I - SYNTHESE DE P. DI-HYDROXY P.QUINONES

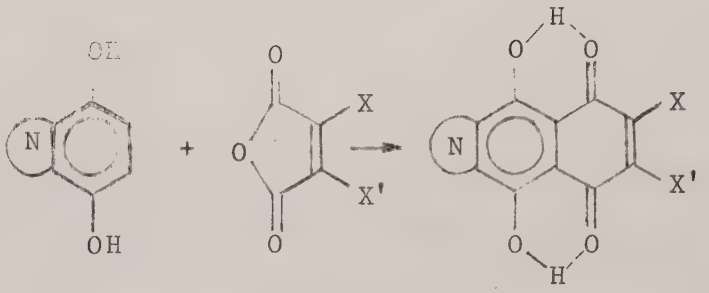
1°) Méthode générale et mécanisme réactionnel

Nous avons préparé les dihydroxyquinones étudiées ici selon le double schéma de synthèse déjà utilisé par plusieurs auteurs (59) (69) (71) : condensation d'anhydrides avec l'hydroquinone ou des hydroquinones substituées, ou bien condensation d'hydroquinones avec l'anhydride maléique ou l'anhydride maléique substitué en présence de chlorure d'aluminium anhydre et de chlorure de sodium.



(Réaction 1)

N=0 série de la naphtazarine N=1 série de la quinizarine
N=2 série de la benzoquinizarine



(Réaction 2)

N=O série de la naphtazarine N=1 série de la quinizarine

Pour les réactions *(1)* et *(2)* les substituants X et X' sont :

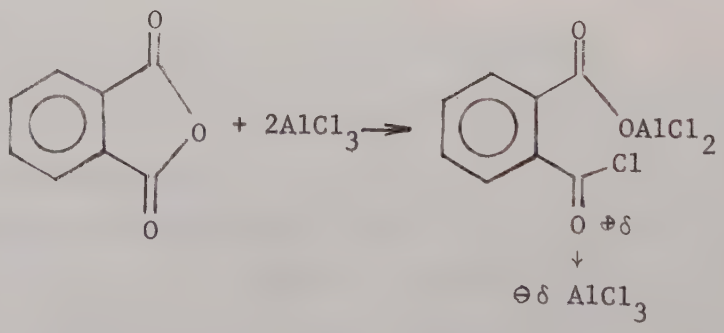
X=H X'=H X=Cl X'=H X=Cl X'=Cl

$X=CH_3$ X'=H $X=CH_3$ $X'=CH_3$

Ces deux réactions conduisent aux mêmes produits.

On rencontre peu de mécanismes décrivant ce type de réactions, cependant on peut dire qu'elles entrent dans le cadre général de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS.

GROGGINS (37) préconise la formation d'un complexe anhydride chlorure d'aluminium. La structure du complexe serait dans le cas de l'anhydride phtalique.



L'auteur ne donne pas de précisions quant à l'attaque de ce dernier complexe sur l'hydroquinone ; cependant, on peut imaginer la formation d'une entité RCO^+ comme dans la réaction d'un chlorure d'acide sur le benzène.

2°) Mode opératoire

a) Matières premières utilisées

- Les anhydrides

L'anhydride maléique et ses dérivés substitués ainsi que l'anhydride phtalique utilisés sont ceux du commerce, ils ont été distillés ou recristallisés. L'homologue supérieur de l'anhydride phtalique a été obtenu par deshydratation de l'acide naphtalène dicarboxylique-2,3 du commerce au moyen du pentachlorure de phosphore.

- Les hydroquinones

Nous avons utilisé l'hydroquinone et la méthylhydroquinone du commerce après recristallisation.

La chlorohydroquinone a été préparée par la méthode de SARAUW (62), c'est à dire par action de HCl gazeux sec sur une solution de p.benzoquinone dans du chloroforme anhydre.

La dichloro-2,3 hydroquinone a été obtenue suivant la méthode de CONANT et FIESER (18) par action du chlore sec sur une solution acétique d'hydroquinone.

La diméthyl-2,3 hydroquinone a été préparée par réduction, au moyen du chlorure stanneux, de la quinone correspondante, elle-même obtenue par oxydation de la diméthyl-2,3 aniline au moyen d'un mélange sulfochromique (5).

b) Condensation

Nous avons appliqué les méthodes précédemment décrites avec quelques modifications afin d'améliorer les rendements.

Dans tous les cas, l'anhydride et l'hydroquinone sont utilisés en quantités stoechiométriques. Un même mélange a été traité pour toutes les condensations :

Anhydride	1/40 mole	$AlCl_3$	50 g
Hydroquinone	1/40 mole	NaCl	10 g

Les réactifs précédents sont finement broyés au mortier, et le mélange intime ainsi obtenu est porté à 200-220° pendant deux heures. Le mélange se transforme ainsi en une masse rouge violacée, homogène, fluide.

Pour isoler les dihydroxyquinones, nous avons opéré de la façon suivante :

α) Séries de la naphtazarine et de la quinizarine

Le mélange pâteux précédent est décomposé par l'eau glacée ; tout passe en solution quand l'anhydride phtalique est utilisé. Dans les autres cas, on filtre un précipité noir provenant probablement de la décomposition de l'anhydride maléique par le chlorure d'aluminium (71). La solution ainsi obtenue contient le complexe dihydroxyquinone-chlorure d'aluminium que RAUDNITZ (59) appelle dans le cas de la quinizarine "aluminate de quinizarine". Les dihydroxyquinones sont libérées à chaud de ce complexe par action d'acide chlorhydrique concentré ; elles floculent, on les filtre et les sèche sous vide.

Les quinizarines sont recristallisées dans l'acide acétique, les naphtazarines sont sublimées. Elles se présentent presque toutes sous forme d'aiguilles rouges ou rouge violacé.

β) Série de la benzoquinizarine

La masse pâteuse est décomposés par une solution d'acide chlorhydrique 5N ; après ébullition, les hydroxyquinones floculent très impures. Par filtration et séchage à l'étuve, on obtient un produit brun, amorphe. Les hydroxyquinones sont extraites au soxhlet avec du benzène puis sublimées et recristallisées dans le xylène, on obtient de fines aiguilles rouges.

3°) Résultats

Les points de fusion des composés ont été déterminés au moyen du banc de KOFLER et du bloc maquenne par projection.

Les analyses ont été effectuées par les soins du Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. et par le Laboratoire de Chimie XIV de M. le Professeur MAITTE de la Faculté des Sciences de PARIS.

a) Série de la naphtazarine

Dihydroxyquinone	Réaction utilisée	Pf degrés C		Analyse	Rts %	Rts % Litt
Naphtazarine	*(1)*	238	Litt. 235 (71)		20	20
Méthyl-Naphtazarine	*(1)*	173	Litt. 173 (44)		25	n.m.
	(2)	174	Litt. 173 (44)		25	n.m.
Diméthyl-Naphtazarine	*(1)*	176	Litt. 174 (15)		30	n.m.
	(2)	176		Cal %: C:66,06 H:4,58 Tr : C:66,17 H:4,68	30	n.m.
Triméthyl-Naphtazarine	(1)	165	Litt. 165 (15)		30	n.m.
	(2)	165		Cal %: C:67,24 H:5,17 Tr : C:67,08 H:5,43	30	
Tétraméthyl-Naphtazarine	(3)	290	Litt. 289 (68)		35	n.m.
Chloro-Naphtazarine	*(1)*	178	(*) Litt. 177 (16)	Cal %: C:53,3 H:2,22 Cl:15,55 Tr : C:53,2 H:2,15 Cl:15,72	20	
	(2)	179			20	
Dichloro-Naphtazarine	*(1)*	193	Litt. 195 (68)		25	n.m.
	(2)	193	Litt. 195 (68)		25	n.m.
Trichloro-Naphtazarine	(1)	153		Cal %: C:40,74 H:1,36 Cl:36,16 Tr : C:40,39 H:1,40 Cl:36,06	25	
	(2)	153			25	
Tétrachloro-Naphtazarine	(3)	230		Cal %: C:36,58 H:0,61 Cl:43,29 Tr : C:37,01 H:0,70 Cl:43,69	25	

(1) Hydroquinone 2,3-bisubstituée et anhydride maléique monosubstituée
(2) Anhydride maléique bisubstitué et hydroquinone monosubstituée
(3) Hydroquinone 2,3-bisubstituée et anhydride maléique bisubstitué

(*) obtenue par action du chlore sur la naphtazarine après avoir traité le

(suite page suivante)

b) Série de la quinizarine

Dihydroxyquinone	Réaction utilisée	Point de fusion degrés C		Rts %	Litt.
Quinizarine	*(1)*	200	Litt. 198 (60)	85	n.m.
	(2)	200	Litt. 198 (71)	25	n.m.
Méthylquinizarine	*(1)*	176	Litt. 176 (67)	90	95
	(2)	176	Litt. 175 (67)	40	40
Diméthylquinizarine	*(1)*	255	Litt. 253 (68)	80	90
	(2)	255	Litt. 253 (68)	30	n.m.
Chloroquinizarine	*(1)*	239	Litt. 239 (60)	80	n.m.
	(2)	239		25	
Dichloroquinizarine	*(1)*	248	Litt. 242 (24)	80	n.m.
	(2)	246		25	

n.m. : non mentionné

---

produit d'addition sur la double liaison par l'acétate de sodium (16). Nous avons repris cette méthode et nous l'avons appliquée à la naphtazarine, la quinizarine et la benzoquinizarine. Seule la chloronaphtazarine a pu être isolée comme par les auteurs précédents, les deux autres dihydroxyquinones n'ont pas réagi, ce qui semble militer en faveur d'une structure "méso" pour la quinizarine et la benzoquinizarine.

c) Série de la benzoquinizarine

Tous les dérivés figurant dans ce tableau ont été préparés par la réaction (1)

Dihydroxyquinone	Point de fusion degrés C		Analyse	Rts %	Litt.
Benzoquinizarine	303	Litt. 304 (69)		65	65
Méthyl-benzoquinizarine	273	Litt. 274 (69)		25	n.m.
Diméthyl-benzoquinizarine	330		Cal % : C:75,4 H:4,40 Tr : C:75,51 H:4,62	25	
Chloro-benzoquinizarine	295	Litt. 295 (69)		25	n.m.
Dichloro-benzoquinizarine	325		Cal % : C:60,17 H:2,23 Cl:19,78 Tr : C:61,20 H:2,51 Cl:19,2	25	

4°) Conclusion

Quelques nouvelles dihydroxyquinones ont été préparées de deux façons différentes. La similitude des produits obtenus à partir des réactions (1) et ( ) est confirmée d'une part par le fait que ces substances ont le même point de fusion (notons que ce point de fusion ne présente pas de dépression quand on fait un mélange) d'autre part par l'identité des spectres infra-rouges.

Nous avons, dans certains cas, amélioré de façon très sensible les rendements.

II - METHYLATION DES DIHYDROXYQUINONES

Afin d'apporter des éléments complémentaires pour l'élucidation des structures chélatées, il nous a paru intéressant d'étudier les dérivés ne comportant pas de chélation et par conséquent ayant une structure figée ; nous avons alors pensé aux dérivés di-O-méthylés dans lesquels le groupement OCH_3 a pratiquement le même effet électronique que le groupement hydroxyle (cf. page 27).

1°) Méthodes utilisées et mécanismes réactionnels

Nous avons utilisé plusieurs agents méthylants : le diazométhane, le sulfate de méthyle, l'ester méthylique de l'acide p.toluène sulfonique (tosylate de méthyle).

a) Le diazométhane

Dans le cas d'un phénol, le diazométhane réagit selon

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 \rightarrow C_6H_5OCH_3 + \uparrow N_2$$

L'action du diazométhane a été tentée sur les hydroxyquinones des trois séries (naphtalène, anthracène, naphtacène). Dans les trois cas, nous n'avons pas pu isoler des produits bien définis malgré le nombre de méthodes de purification utilisées (recristallisation, sublimation, chromatographie).

b) Le sulfate de méthyle

La tendance à l'ionisation dépend de la stabilité de l'anion formé. Dans le cas du sulfate de méthyle, l'anion méthoxysulfonate obtenu lors de l'équilibre de dissociation suivant :

$$CH_3OSO_2OCH_3 \rightleftarrows CH_3OSO_2O^- + CH_3^+ \qquad (3)$$

est stabilisé par résonance. Cet équilibre explique l'utilisation du sulfate de méthyle comme agent de méthylation.

Il est légitime de penser que la réaction de méthylation des hydroxyquinones se fera de la même façon que pour les alcools et les phénols, c'est à dire par une attaque électrophile sur un oxygène hydroxylique (cf. nos remarques sur ce mécanisme p.101).

DUFRAISSE et VELLUZ (28) obtiennent la diméthoxy-1,4 anthraquinone-9,10 par méthylation de la quinizarine au moyen du sulfate de méthyle. Cette méthode a été étendue à tous nos composés. Comme les auteurs précédents nous avons obtenu de bons résultats pour la quinizarine mais, lorsque les sommets 2,3 de celle-ci sont occupés par un ou deux substituants, le sulfate de méthyle ne réagit plus.

La naphtazarine, la benzoquinizarine et leurs dérivés substitués n'ont pu être méthylés par ce moyen.

c) Ester méthylique de l'acide p.toluène sulfonique (tosylate de méthyle)

La dissociation de la molécule de tosylate correspond à une rupture de la liaison $RSO_2O - CH_3$ selon :

$$RSO_2O\text{-}CH_3 \rightleftarrows RSO_2O^- + CH_3^+$$

Cette rupture alcoyle-oxygène a été mise en évidence par des éléments marqués (3). Par ailleurs, il a été montré que la réaction d'alkylation et l'échange de radicaux méthyle entre $(CD_3)_2SO_4$ et p. $CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ se faisaient suivant un mécanisme semblable (36).

On peut donc conclure à l'analogie de rupture entre le sulfate et le tosylate de méthyle (échange par CH_3^+).

A l'inverse des deux agents méthylants précédents, le tosylate de méthyle réagit et donne, avec d'assez bons rendements, un grand nombre de dérivés di-O-méthylés en série de la quinizarine et de la benzoquinizarine.

Cependant, dans le cas de la naphtazarine, certains auteurs (14) (16) ont rencontré beaucoup de difficultés pour obtenir le diméthyléther. Le diazométhane et le sulfate de méthyle ne leur ont donné aucun résultat, tandis que le tosylate de méthyle leur a permis d'avoir un produit pur mais avec un très faible rendement.

Nous avons repris cette réaction. A la suite de nombreuses recristallisations, dans la benzine de pétrole, les rendements obtenus sont faibles (10 à 15 %).

Enfin, la méthylation des dérivés mono ou polysubstitués sur le noyau de la naphtazarine, par cette méthode, conduit à des composés résineux impossibles à purifier par les procédés habituels.

2°) Mode opératoire

a) Le diazométhane

Le diazométhane a été obtenu par décomposition du diazald (non commercial du N-nitroso N-méthyl p.toluène sulfonamide) par la potasse alcoolique et entraînement par l'éther (2).

La solution éthérée, froide (0°), de diazométhane est additionnée à une suspension, méthanolique d'hydroxyquinone. Celle-ci est abandonnée après réaction pendant plusieurs heures à très basse température. Les produits recueillis, après évaporation du solvant sous vide, sont recristallisés dans la benzine de pétrole ou chromatographiés et, comme nous l'avons dit précédemment, ils ne correspondent pas à des produits bien définis.

b) Le sulfate de méthyle

Les méthylations par le sulfate de méthyle se font généralement en milieu basique fort. Mais dans de telles conditions, les diméthoxyquinones se "déméthylent", aussi nous avons été conduit à utiliser le carbonate de sodium.

Nous avons utilisé les mélanges réactionnels suivants :

hydroxyquinones	1/100	mole
sulfate de méthyle	1/30	mole
carbonate de sodium	1/15	mole
O-dichlorobenzène	50	cm^3

La réaction est menée comme ci-dessous (§c). Le temps de chauffe est de l'ordre de 4 heures pour la quinizarine. Seule cette dernière a pu être méthylée par cet agent. Le rendement est de l'ordre de 80 % , Litt. : 70 % (28).

c) Le tosylate de méthyle

Au mélange de 2 g d'hydroxyquinone finement broyée avec 6 g de carbonate de sodium anhydre préalablement séché à 180° à l'étuve pendant 2 heures, on ajoute 12 g d'ester méthylique (grand excès) de l'acide p.toluène sulfonique et 40 cm^3 d'o-dichlorobenzène. On chauffe à reflux au bain de paraffine à 180° pendant un temps qui varie suivant le substituant : 7 à 8 heures pour les dérivés chlorés, 10 à 12 heures pour les autres substituants. On filtre à chaud et le solvant est évaporé sous vide. Le produit recueilli est recristallisé dans un solvant adéquat : l'alcool à 75% pour les diméthoxyquinones de la série de la quinizarine et le nitrobenzène pour les diméthoxyquinones de la série de la benzoquinizarine ; on obtient de fines aiguilles jaunes ou jaune orange. Parfois, il a été nécessaire de chromatographier les produits sur colonne d'alumine acide.

Les rendements sont de 50% pour la série de la quinizarine, de 30% pour la série de la benzoquinizarine.

Nous avons utilisé cette méthode pour tenter de préparer le dérivé O-méthylé de la monohydroxyanthraquinone, et celui de la juglone, le premier a été obtenu après avoir isolé le sel de potassium de l'hydroxyquinone que nous avons traité comme précédemment (pf : 170, Litt. 170°), le deuxième n'a pu être préparé.

3°) Résultats

a) Diméthoxy-5,8 naphtoquinone-1,4

F : 162° Litt. F : 160° (14)

b) Série de la quinizarine : les diméthoxy-1,4 anthraquinones-9,10

Substituant	Point de fusion degrés C	Analyse
Aucun	172 Litt.172 (28)	
2-Méthyl	131	Calc % = C:72,34 H:4,95 Tr = C:72,01 H:5,17
2,3-diméthyl	156	Calc % = C:75,46 H:4,91 Tr = C:74,33 H:5,48
2-Chloro	162	Calc % = C:63,47 H:3,63 Cl:11,73 Tr = C:63,30 H:3,97 Cl:11,89
2,3-dichloro	215	Calc % = C:56,97 H:2,97 Cl:21,07 Tr = C:56,89 H:3,06 Cl:20,81

c) Série de la benzoquinizarine : les diméthoxy-1,4 naphtacènequinones-5,12

Substituant	Point de fusion degrés C	Analyse
Aucun	315 Litt.310 (69)	Calc % = C:75,47 H:4,40 Tr = C:75,14 H:4,76
2-Méthyl	209	Calc % = C:75,90 H:4,82 Tr = C:75,70 H:4,84
2,3-diméthyl	206	Calc % = C:76,30 H:5,20 Tr = C:75,89 H:5,14
2-Chloro	345	Calc % = C:68,08 H:3,69 Cl:10,07 Tr = C:68,72 H:4,06 Cl: 9,91
2,3-dichloro	237	Calc % = C:62,01 H:3,10 Cl:18,34 Tr = C:62,16 H:3,22 Cl:18,01

4°) Commentaire sur le mécanisme de méthylation en liaison avec les diagrammes moléculaires

Nous avons calculé par la méthode de HUCKEL les diagrammes de charge de la naphtazarine, de la quinizarine et de la benzoquinizarine. Seules les charges π des oxygènes hydroxylique et carboxylique sont reproduites ici.

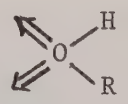
	q_o (OH)	q_o (C=O)
Naphtazarine	1,902	1,432
Quinizarine	1,903	1,432
Benzoquinizarine	1,903	1,434

Nous remarquons que l'oxygène du carbonyle est chargé négativement alors que celui de l'hydroxyle porte une charge positive.

Si l'on ne considère que les charges π, en supposant que la réaction de méthylation commence par une attaque électrophile du carbocation méthyle sur un oxygène, il serait légitime de prévoir que le méthyle attaquera l'oxygène du carbonyle ; le résultat serait l'obtention, par exemple dans la série de l'anthracène, de la diméthoxy-9,10 anthraquinone-1,4, ce qui est contraire à l'expérience puisque nous obtenons la forme "méso" de cette quinone.

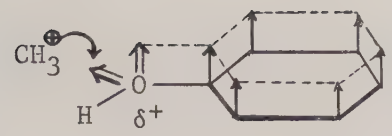
Par ailleurs, on sait que les alcools et les phénols se méthylent pour conduire aux dérivés O-méthylés correspondants.

Dans le cas d'un alcool, l'oxygène est hybridé sp^3, les deux paires d'électrons occupant deux orbitales hybrides comme l'indique le schéma



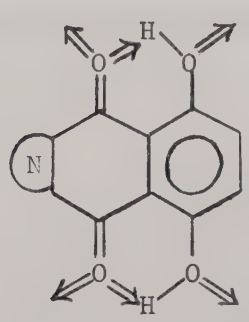
On peut donc imaginer que la réaction de méthylation se fait grâce aux paires libres de caractère σ, selon le schéma :

On peut formuler la même hypothèse dans le cas des phénols (pour lesquels la méthylation se fait assez aisément), d'autant que dans ceux-ci la charge π δ^+ de l'oxygène est apparemment défavorable à une attaque par CH_3^+.



Il n'est alors pas exclu d'envisager le même type d'attaque sur l'oxygène hydroxylique des hydroxyquinones en dépit de sa charge π positive.

En effet, une représentation approchée du système chélaté peut s'écrire :



dans laquelle le signe des atomes d'oxygène est difficile à déterminer et où l'on a deux paires libres apparemment non équivalentes en compétition vis à vis de CH_3^+ .

Il ne nous est pas possible, comme nous l'avons dit, compte-tenu des résultats théoriques dont nous disposons, de conclure; il serait nécessaire de faire appel à un formalisme plus élaboré qui tiendrait compte à la fois des charges π et des paires libres σ.

5°) Conclusions

Dans cette étude de la méthylation, il semble donc que l'ester méthylique de l'acide p.toluène sulfonique constitue le meilleur agent méthylant, nous avons ainsi pu synthétiser quelques nouvelles quinones.

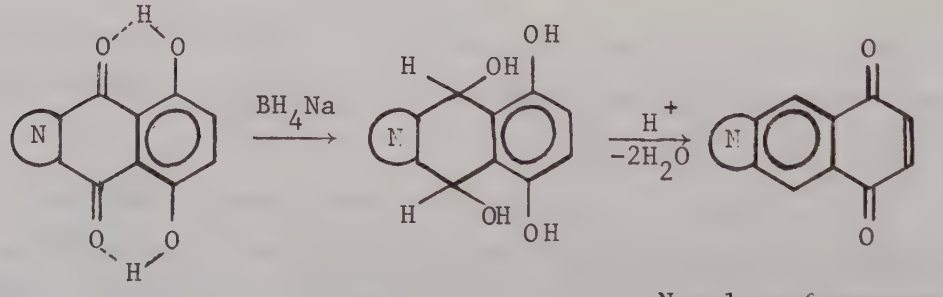
III - REDUCTION DES P.DIHYDROXY P.QUINONES EN QUINONES "VRAIES"

ETIENNE et LEPAGE (31) puis DESCHAMPS (24) ont réduit la quinizarine et ses dérivés substitués en quinones "vraies", ils obtiennent des anthraquinones-1,4.

Nous avons étendu cette réduction au cas de la naphtazarine et de la benzoquinizarine et ses dérivés substitués ; la première conduit à la juglone, les autres dihydroxyquinones aux naphtacènequinones-1,4 inconnues.

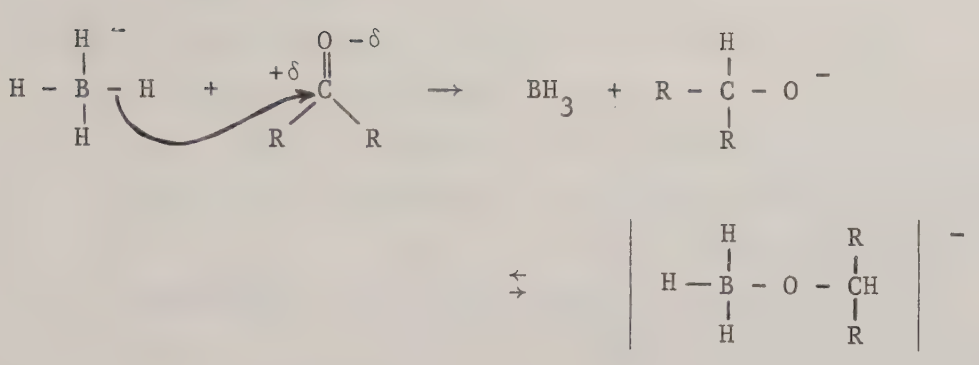
1°) Méthode utilisée

La méthode consiste à réduire les dihydroxyquinones par un borohydrure alcalin, on obtient d'abord le diquinol "méso" qui se deshydrate en présence d'acide faible en laquinone "vraie" (31).



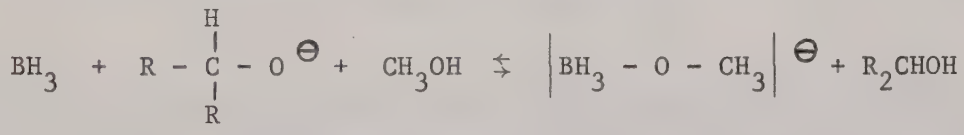
2°) Mécanisme réactionnel

La réduction d'un aldéhyde ou d'une cétone par un borohydrure métallique implique le transfert d'un ion hydrure sur le carbone du carbonyle selon une attaque nucléophile (33) (42)



On obtient un anion alkoxyborohydrure sur lequel on peut envisager de la même façon le remplacement successif des autres atomes d'hydrogène, l'alcool étant finalement libéré par hydrolyse en fin de réaction.

Cependant lorsqu'on opère dans un solvant protique tel CH_3OH (solvant que nous avons utilisé dans nos expériences) l'anion alcoxy peut évoluer comme l'indique la réaction ci-dessous :



On peut imaginer un mécanisme analogue qui nous permet d'obtenir le diquinol "méso" dans le cas des dihydroxyquinones.

3°) Mode opératoire

a) Réduction de la naphtazarine

Nous avons utilisé les quantités suivantes :

Naphtazarine	5 dcg
Borohydrure	5 dcg

A une suspension de naphtazarine dans le méthanol (50 cc) on ajoute le borohydrure de sodium par petites portions. La réaction est

assez rapide et l'on obtient une solution incolore. Cette dernière est versée dans une solution d'acide acétique à 10%, la coloration vire au rouge orange. Après extraction à l'éther, évaporation du solvant, chromatographie sur colonne d'alumine et recristallisation dans l'éther de pétrole on obtient de fines aiguilles que l'on identifie à la juglone (même point de fusion, même spectre).

Notons que la tétraméthoxy-2,3,6,7 naphtazarine conduit à la tétraméthoxyjuglone (49).

b) Réduction de la benzoquinizarine et ses dérivés substitués

Pour 1 g d'hydroxyquinone, on utilise :

méthanol 100 cc
borohydrure 1 à 2 g selon la molécule

La réduction est menée comme précédemment, cependant elle est moins rapide, un chauffage doux et une agitation sont nécessaires tout au long de la réaction.

La réduction achevée, la solution méthanolique est agitée avec un peu de charbon actif puis filtrée, elle est incolore. Cette solution est versée dans 100 cm^3 d'acide acétique à 10%. Les quinones précipitent sous forme microcristalline rouge. Elles sont recristallisées dans l'acétate d'amyle, on obtient des lamelles rouges avec un bel éclat métallique. Rendements 70 à 80%.

4°) Résultats

Série de la naphtacènequinone-1,4

Substituant	Point de fusion par projection	Analyse
Aucun	282°	Calc % = C:83,72 H:3,87 Tr = C:82,62 H:3,87
Chloro-2	278°	Calc % = C:73,84 H:3,07 Cl:12,13 Tr = C:73,25 H:3,20 Cl:12,35
Dichloro-2,3	312°	Calc % = C:66,05 H:2,45 Cl:21,7 Tr = C:66,82 H:2,72 Cl:20,9
Méthyl-2	290°	Calc % = C:83,82 H:4,41 Tr = C:83,97 H:4,36
Diméthyl-2,3	321°	Calc % = C:84 H:4,8 Tr = C:82,3 H:5,1

5°) Tentative d'interprétation de la réaction de réduction par les diagrammes moléculaires

Le résultat obtenu dans la réduction de la naphtazarine est assez différent de celui obtenu pour les homologues supérieurs ; nous avons essayé d'interpréter ce phénomène par le biais de la chimie théorique.

D'après HOUSE, le mécanisme de la réduction commence par une attaque nucléophile de l'ion borohydrure sur le carbone du carbonyle. Il est légitime de penser que cette réduction se fait en deux temps, les deux groupements carbonyle ne sont pas réduits simultanément. Nous avons alors imaginé, a priori, de relier l'attaque de l'ion BH_4^- à la charge π nette positive portée par les carbones du carbonyle ; nous avons calculé :

a) les charges portées par ces carbones pour les trois dihydroxyquinones

	$q_c(C=O)$
Naphtazarine	0,666
Quinizarine	0,661
Benzoquinizarine	0,662

b) les différences d'énergie entre formes non réduites et formes monoréduites, ainsi que la nouvelle charge du carbonyle restant.

	$\Delta W_1^{(*)}$	$q_c(C=O)$
Naphtazarine	$2\alpha + 4,827\beta$	0,664
Quinizarine	$2\alpha + 4,817\beta$	0,660
Benzoquinizarine	$2\alpha + 4,819\beta$	0,660

c) les différences d'énergie entre formes monoréduites et formes biréduites

	$\Delta W_2^{(**)}$
Naphtazarine	$2\alpha + 4,833\beta$
Quinizarine	$2\alpha + 4,818\beta$
Benzoquinizarine	$2\alpha + 4,819\beta$

Les résultats obtenus sont difficiles à interpréter puisque les variations observées concernant les charges et les différences d'énergie sont très petites. Il serait imprudent de vouloir, à partir de ces seules données, tirer des conclusions formelles. On peut tout au plus noter des tendances, la naphtazarine semblant, sur le plan théorique, s'individualiser dans la série comme l'indiquent les résultats expérimentaux.

Il faudrait alors repenser le problème sur le plan théorique en apportant d'un point de vue expérimental des éléments complémentaires (en particulier d'ordre cinétique), et de rechercher tout spécialement les raisons de structure propre à la naphtazarine qui lui confèrent une réactivité différente.

(*) $\Delta W_1 = W_{\text{forme non réduite}} - W_{\text{forme monoréduite}}$

(**) $\Delta W_2 = W_{\text{forme monoréduite}} - W_{\text{forme biréduite}}$

IV - ETUDE THEORIQUE DE LA NAPHTACENEQUINONE-1,4 ET PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude des p.quinones polynucléaires à chaine linéaire de noyaux aromatiques par la méthode de HUCKEL (24) a permis de montrer que ces composés possèdent, soit un demi noyau quinonique accolé à un reste aromatique (quinones "vraies"), soit deux groupements carbonyles, compris entre deux systèmes aromatiques (quinones "méso").

Nous avons voulu voir si les conclusions de cette étude pouvaient être étendues au cas de la naphtacènequinone-1,4 encore inconnue, et permettre de prévoir le comportement de ce composé.

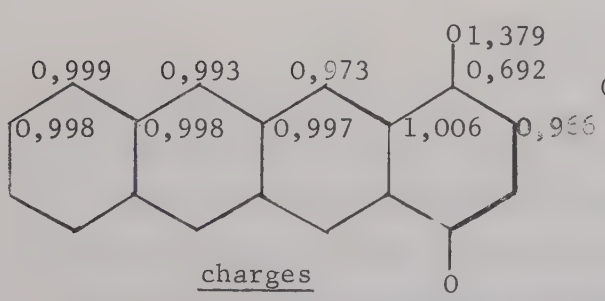
A cette fin, nous avons étudié cette molécule, dans le cadre de la méthode de HUCKEL en déterminant les indices "statiques" et "dynamiques".

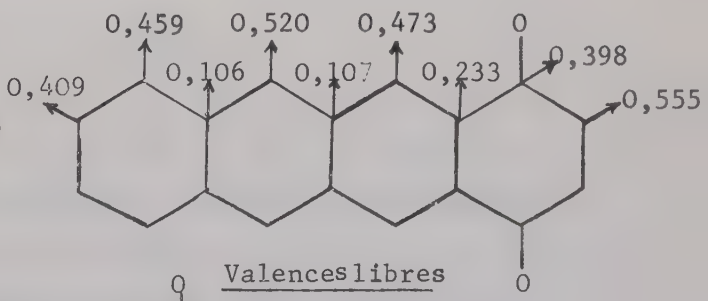
Parallèlement, nous avons examiné le comportement de la naphtacènequinone-1,4 vis à vis de l'addition d'une molécule de chlore.

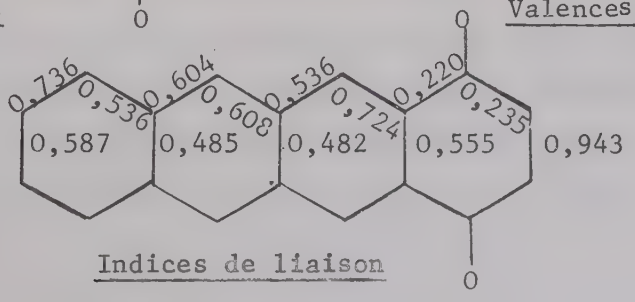
1°) Etude théorique

Les diagrammes moléculaires de la naphtacènequinone-1,4 ont été calculés dans le formalisme classique de HUCKEL avec les paramètres précédemment utilisés (Deuxième partie).

a) Indices statiques







L'examen de ces diagrammes montre que la naphtacènequinone-1,4 , tout comme les quinones "vraies" inférieures (naphtoquinone-1,4 , anthraquinone-1,4), possède un système p.quinonique localisé accolé à un reste aromatique.

On trouve en effet deux groupements carbonyle séparés par une double liaison dont les indices de structure sont pratiquement identiques à ceux des autres quinones "vraies" (24) et les trois noyaux aromatiques accolés reproduisent presque intégralement le diagramme de l'anthracène (56).

On peut donc ainsi penser que la double liaison du noyau quinonique d'une part, et les sommets "mésoanthracéniques" (6 et 11) d'autre part sont susceptibles de se prêter à l'addition d'une molécule de chlore ou de brome. Le problème se pose alors de prévoir lequel des deux sites sera favorisé, ou si une fixation simultanée est possible.

Or, les indices "statiques" obtenus montrent que, aussi bien pour la charge nette positive que pour l'indice de valence libre, les sommets 2 et 3 sont favorisés par rapport aux sommets 6 et 11. On peut donc penser que la fixation s'effectuera sur la double liaison par une attaque initiale de type nucléophile, comme pour les quinones "vraies" inférieures (24).

b) Indices "dynamiques"

Nous avons calculé les énergies de polarisation des sommets 2 et 6 pour une attaque électrophile, radicalaire ou nucléophile, par la méthode de localisation de WHELAND. On admet en effet que ces énergies de polarisation représentent en première approximation la part de l'énergie d'activation liée aux perturbations du système π provoquées par l'attaque considérée ; elles permettent donc de comparer les réactivités des divers atomes. Nous avons de même calculé les énergies de polarisation de l'ensemble des deux atomes impliqués dans chaque addition (double liaison 2,3 ou sommets "méso" 6,11).

	Energie de polarisation en unités β	
	Polarisation de l'atome n° 6	Polarisation de l'atome n° 2
Attaque électrophile	2,028	2,183
Attaque radicalaire	2,010	2,045
Attaque nucléophile	1,993	1,906

Polarisation de la double liaison 2,3 (énergie en unités β)	Polarisation des sommets 6,11 (énergie en unités β)
2,288	3,280

Les résultats obtenus confirment les prévisions déduites des indices "statiques". On peut voir en effet que pour les deux sites l'attaque nucléophile est favorisée, et qu'elle l'est davantage pour le sommet de la double liaison du noyau quinonique. En outre, l'énergie de polarisation de cette dernière est nettement plus faible que celle des sommets "méso".

En résumé, cette brève étude théorique conduit donc à penser que la fixation de chlore et de brome aura lieu sur la double liaison quinonique, avec attaque initiale nucléophile.

2°) Premiers résultats expérimentaux : Action du chlore sur la naphtacènequinone-1,4

Le chlore s'additionne assez aisément sur la double liaison de la naphtoquinone-1,4 et l'anthraquinone-1,4. Le composé d'addition, assez instable, peut être caractérisé par la présence d'une bande intense d'absorption infra-rouge $\nu_{c=o}$ de fréquence avoisinant 1700 cm^{-1}, au lieu de 1674 cm^{-1} dans les quinones de départ. Il est facilement transformé, par élimination de HCl, en une monochloroquinone "vraie" (24).

Le chlore réagit en proportions stoechiométriques pour une monoaddition sur une suspension de naphtacènequinone-1,4 dans l'acide acétique glacial, pour donner un produit jaune orange (décomposition vers 200°C), difficile à purifier. La bande $\nu_{c=o}$ de la quinone de départ (1672 cm^{-1}) est remplacée par une nouvelle bande située à 1721 cm^{-1}. Il semble donc qu'on ait obtenu la dihydro-2,3 dichloro-2,3 naphtacènequinone-1,4.

Cette hypothèse est confirmée par l'obtention, dans des conditions analogues à celles appliquées aux homologues inférieurs (24) (traitement à chaud du produit d'addition par l'acétate de sodium en solution dans l'acide acétique), d'un produit qui, après chromatographie sur colonne est identique à la chloro-2 naphtacènequinone-1,4 obtenue par synthèse directe (mêmes points de fusion et spectres).

3°) Conclusion

Les premiers résultats expérimentaux confirment les prévisions tirées de l'examen des indices statiques et dynamiques calculés par la méthode de HUCKEL : la fixation du chlore s'effectue pour la naphtacène quinone-1,4 au niveau de la double liaison quinonique et préférentiellement aux sommets méso.

Notons que la chimie théorique confirme, en outre, dans ce domaine une hypothèse de mécanisme déjà émise (24): addition nucléophile

du brome et du chlore sur les doubles liaisons quinoniques, à comparer à ce qui est maintenant bien admis sur l'addition des halogènes aux doubles liaisons éthyléniques : addition électrophile. Elle permet donc d'envisager sur le plan expérimental et pour l'ensemble du système quinonique une étude complète visant à confirmer ce type d'attaque et à préciser sa stéréochimie.

V - CONCLUSION

En premier lieu nous avons synthétisé par des méthodes déjà connues, auxquelles nous avons apporté quelques modifications, les dihydroxyquinones des trois séries.

La méthylation a été tentée par diverses méthodes et seul le tosylate de méthyle a permis d'obtenir les méthoxyquinones à partir d'hydroxyquinones.

La méthode d'ETIENNE et LEPAGE étendue aux benzoquinizarines a permis l'obtention de nouvelles quinones de la série du naphtacène.

La tentative d'interprétation par la méthode de HUCKEL des mécanismes de méthylation et de réduction nous a montré que pour les cas qui nous intéressent il était difficile de conclure, mais elle nous paraît avoir le mérite d'introduire une discussion.

En revanche pour la naphtacènequinone-1,4 la méthode semble donner des résultats assez satisfaisants.

RESUME ET CONCLUSIONS

La structure exacte des hydroxyquinones du type naphtazarine ou quinizarine posait un problème que nous avons cherché à situer, dans la première partie, par un bref résumé bibliographique. Des travaux antérieurs il semblait nécessaire d'admettre, pour ces dérivés, la présence éventuelle de plusieurs formes tautomères, ou même, dans le cas de la naphtazarine, de rejeter la forme p.quinonique classique.

La seconde partie rassemble les résultats d'une étude théorique par la méthode de HUCKEL et d'une étude expérimentale par spectroscopie électronique d'absorption, par spectroscopie infra-rouge, par résonance magnétique nucléaire et par mesure des moments dipolaires, portant sur les dérivés non substitués : naphtazarine, quinizarine et benzo-6,7 quinizarine et leurs dérivés di-O-méthylés.

Les méthodes utilisées convergent pour ne retenir, dans chaque série, qu'une forme aux précisions de détection près. Cette forme correspond dans tous les cas à une structure p.quinonique, et lorsque deux structures de ce type sont possibles (quinizarine et benzoquinizarine), c'est la forme p.quinone "méso" qui existe.

L'influence de la substitution sur la structure de ces hydroxy et méthoxyquinones est examinée dans la troisième partie. Pour les séries de l'anthracène et du naphtacène, les méthodes utilisées conduisent à conclure que la structure p.quinone méso" est conservée, les substituants étant alors nécessairement, d'après les modes de synthèse, fixés sur le noyau hydroquinonique.

La structure quinone "vraie" de la naphtazarine est également conservée dans les dérivés substitués. Pour les dérivés mono et polyméthylés, il a été possible de préciser la position des substituants, qui sont placés préférentiellement sur le noyau quinonique. Cette conclusion semble pouvoir

être étendue au cas des dérivés mono et polychlorés, bien que l'interprétation des résultats expérimentaux soit plus ambigüe.

Il nous paraît important de remarquer que nos résultats, s'ils montrent qu'une seule forme est détectable, n'excluent pas la possibilité d'un équilibre, et donc de l'existence de formes tautomères thermodynamiquement moins stables en proportions trop faibles pour être décelées. Cette remarque peut prendre toute sa valeur si une étude systématique de la réactivité chimique est entreprise.

La quatrième partie enfin rassemble les préparations et les quelques études chimiques effectuées. Les méthodes générales de préparation des composés, dont nous avons parfois amélioré les techniques, y sont brièvement exposés. Quelques nouvelles dihydroxy- ou diméthoxyquinones ont été synthétisées. La réduction des dihydroxyquinones par un borohydrure alcalin a été examinée. Elle nous a permis d'accéder à une nouvelle série de p.quinones "vraies" : les naphtacènequinones-1,4.

La naphtacènequinone-1,4 a fait l'objet d'une étude par la méthode de HUCKEL, à la fois sous l'aspect "statique" et sous l'aspect "dynamique", conduisant à prévoir que les sommets de la double liaison quinonique (en 2,3) se prêtent à une addition d'halogènes plus facilement que les sommets "méso" (en 6,11) du noyau anthracénique accolé. Les premiers résultats expérimentaux concernant la fixation du chlore confirment cette prévision.

L'extension de cette étude à d'autres hydroxyquinones polynucléaires, en particulier à celles du type alizarine, permettrait peut-être de mieux fixer les rapports entre coloration et structure moléculaire.

APPENDICE

CONDITIONS EXPERIMENTALES

SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE D'ABSORPTION

Les spectres électroniques d'absorption ont été enregistrés sur un spectromètre Beckmann type DK_2 A.

La région étudiée s'étend de 600 mμ à 250 mμ, le solvant utilisé est le chloroforme.

Les solutions ont été examinées sous des épaisseurs comprises entre 0,5 cm et 2 cm.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Pour les spectres de comparaison, nous avons utilisé les spectromètres Perkin Elmer 337 G et Beckmann IR_{10} dans toute leur étendue spectrale.

Pour des études plus précises, les spectres ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer 521, la région étudiée s'étend de 1800 à 1500 cm^{-1}. Les solutions saturées dans le tétrachloroéthylène et le tétrachlorure de carbone ont été examinées sous des épaisseurs comprises entre 0,5 et 2 mm. Les dérivés très peu solubles ont été étudiés à l'état solide par la technique d'inclusion dans le bromure de potassium.

L'étalonnage du spectromètre a été réalisé grâce aux bandes de la vapeur d'eau atmosphérique.

SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été enregistrés en solution dans le deutérochloroforme ou le tétrachlorure de carbone sur les appareils Varian du type A 60 pour la série de la naphtazarine, et HA 100 pour les anthraquinones et la quinizarine. Les références internes ont été soit le TMS, soit le mélange TMS-chloroforme qui permet des pointés plus précis.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ARRIAU J. - Thèse de Troisième Cycle - Bordeaux - 1968

(2) ALDRICH - Chemicals 1967- 68,11

(3) de BARRY BARNETT E. - "Mechanism of organic chemical reactions" Blackie and sons limited London p. 258

(4) BEILSTEIN - "Organische Chimie" - Band VIII 450 (714,492) - de même que l'Elseviers encyclopaedia of organic chemistry

(5) BEILSTEIN - "Organische Chemie" Band VII p. 655

(6) BILLY C. - C. R. Acad. Sci. 1955, 240, 887

(7) BILLY C. - C. R. Acad. Sci. 1958, 247, 1019

(8) PASCARD-BILLY C. - Bull. Soc. Chim. 1962, 2282

(9) BLINC R., HADZI O., PIRKMAJER E. - Hydrogen bonding, Pergamon Press London 1959, 333-8

(10) BLINC R., PIRKMAJER E. - J. Stefan Inst. Rept. 1957, 4, 133

(11) BLOOM H., BRIGGS L.H., CLEVERLEY - J. Chem. Soc. 1959, 178

(12) BORGEN O. - Akta. Chem. Scand. 1956, 10, 867

(13) BOURDERON C. - D.E.S.-Rabat 1967

(14) BRASS K., PFLUGER R., HORNSBERG K. - Ber. 1936, 690, 80

(15) BROCKMANN H., MULLER K. - Ann. 1939, 540, 51

(16) BRUCE D.B., THOMSON R.H. - J. Chem. Soc. 1955, 1089

(17) COHEN A. - D.E.S. Rabat 1962

(18) CONANT J.B., FIESER L.F. - J. Am. Chem. Soc. 1923, 45, 2194

(18b) COOP et SUTTON - J. Chem. Soc. 1938, 1269

(19) COULSON C.A., LONGUET-HIGGINS H.C. - Proc. Roy. Soc. 1947, A 191, 39

(20) COULSON C.A., LONGUET-HIGGINS H.C. - Proc. Roy. Soc. 1947, A 192, 16

(21) COULSON C.A., LONGUET-HIGGINS H.C. - Rev. Sci. 1947, 85, 929

(22) DARGELOS A. - Thèse de Troisième Cycle - Bordeaux 1968

(23) DEBYE P. - Polar molecules, Dover publication New York 1929

(24) DESCHAMPS J. - Thèses Bordeaux 1956

(25) DIMROTH O., ROOS H. - Ann. 1927,456,177

(26) DIMROTH O., RUCK F. - Ann. 1925,446,123

(27) DUFRAISSE Ch., VELLUZ L., VELLUZ Mme L. - Bull. Soc. Chim. 1947, 1037

(28) DUFRAISSE Ch.,VELLUZ L. - Bull. Soc. Chim. 1942,171

(29) DUMAS J.M. - D.E.S. - Rabat 1968

(30) DUTRIEUX M.J. - D.E.S. - Rabat 1963

(31) ETIENNE A., LEPAGE Y. - C. R. Acad. Sci. 1955,240,1223

(32) FLETT M. st C. - J. Chem. Soc. 1948,1441

(33) GENESTE P., LAMATY G. - Bull. Soc. Chim. 1968,2,669

(34) GILLET H., PARIAUD J.C. - Bull. Soc. Chim. 1966,8,2624

(35) GOLDER G.A., ZHDANOV G.S. - Doklad, Akad. Nouk SSSR 1958,118,1131

(36) GRAGEROV T.P. - J. Gen. Chem. URSS 1954,24,1303

(37) GROGGINS P.H. - "Unit Process in organic synthesis" 1938, p. 660

(38) GREEN A. - J. Chem. Soc. 1926,1428

(39) GREEN A. - J. Chem. Soc. 1927,2384

(40) HADZI O., SHEPPARD N. - Trans. Far. Soc. 1954,50,911

(41) HALVERSTADT I.F., KUMLER W.D. - J. Am. Chem. Soc. 1942,64,2988

(42) HOUSE H.O. - "Modern Synthetic Reactions" W.A. BENJAMIN New York 1965

(43) JOSIEN M.L., FUSON N., LEBAS J.M., GREGORY T.M. - J. Chem. Phys. 1953,21,331

(44) KILLEN MACBETH A., PRICE J.R., WINDZOR F.L., BECK A.B. - J. Chem. Soc. 1935,325

(45) LECALVE-CLAVERIE N. - Thèses Bordeaux 1965

(46) LEIBOVICI C. - Résultats non publiés

(47) LEIBOVICI C. - Thèses - Bordeaux 1967

(48) MOORE R.E., SCHEUER P.J. - J. Org. Chem. 1966,3272

(49) MOORE R.E., SINGH H., CHANG C.W.J., SCHEUER P.J. - Tetrahedron 1967,23,3271

(50) MURTY B.V.R. - Z. Krist. 1959,111,238

(51) NORRIS R.K., STERNHELL S. - Austr. J. Chem. 1966,19,617

(52) PALACIOS J., SALVIA R. - Anales Soc. Espana fis. Quim. 1934,32,49

(53) PARR R.G., MULLIKEN R.S. - J. Chem. Phys. 1950,18,1138

(54) PETRISSANS J. - Thèses Bordeaux 1968

(55) POQUET B. - Thèse de Troisième Cycle - Bordeaux 1958

(56) PULLMAN B., PULLMAN A. - Les théories électroniques de la chimie organique - Masson Paris 1962

(57) PULLMAN A., PULLMAN B. - Résults of quantum mechanical calculations of the electronic structures

(58) RASMUSSEN R.S., TUNNICLIFF D.D., BRATTAIN R.R. - J. Am. Chem. Soc. 1949,71,1068

(59) RAUDNITZ H. - Ber. 1929,62 B,509

(60) RAUDNITZ H. - Ber. 1929,62 B,2761

(61) RAUDNITZ H., BEHRENS F. - Ber. 1935,68 B,1487

(62) SARAUW - Ann. 1884,209,99

(63) STREITWIESER A. - Molecular orbital theory for organic chemists Wiley Ed. 1961

(64) Traité de Chimie Organique - Masson Paris tome XVII fasc. 1,p. 1202

(65) Traité de Chimie Organique - Masson Paris tome XVII fasc. 1,p. 580-4 ainsi que Dictionnaire de Chimie Organique, Beilstein VIII 412 (698)

(66) VARIAN - High Resolution NMR Spectra - Catalog Vol. 2

(67) WALDMANN H., POPPE H. - Ann. 1937,527,190

(68) WALDMANN H., ULSPEGER E. - Chem. Ber. 1950,83,178

(69) WALDMANN H., MATHIOWETZ H. - Ber. 1931,64,1713

(70) WATASE H., OSAKI K., NITA I. - Bull. Chem. Soc. Japon 1957,30,532

(71) ZAHN K., OCHWATT P. - Ann. 1928,462,72

(72) ZAHN K. - Ber. 1934,67 B,2063

ERRATA

page 5	ligne 7	lire appellerons
page 61	ligne 8	lire raie au lieu de série
page 70	avant dernière ligne	lire $\delta\alpha_s = \pm 0,1\ \beta$
page 82	dernière ligne	lire ainsi au lieu de aussi
page 84	troisième tableau	intervertir état solide et état dissous

Deuxième thèse : Propositions données par la Faculté

QUELQUES ASPECTS DU ROLE DU SOLVANT EN CHIMIE ORGANIQUE

Vu et approuvé
Bordeaux le 1968

Le Doyen : R. CALAS

Vu et Permis d'imprimer
Bordeaux le 1968

Le Recteur : J. BABIN